

**Synthese von neuen kreuzkonjugierten
N-heterocyclischen mesomeren Betainen
mit Acetylen-Bauelementen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

Vorgelegt von

Alexey SMEYANOV

aus Belgorod, Rußland

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 25.09.2015

Vorsitzende / Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. Arnold Adam

Hauptberichterstatte:

apl. Prof. Dr. Andreas Schmidt

Mitberichterstatte:

Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 2010 bis September 2014 unter der Leitung von apl. Prof. Dr. Andreas Schmidt am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden in der folgenden Publikation veröffentlicht:

A. Smeyanov, A. Schmidt, *Synth. Commun.* **2013**, 20, 2809 - 2816. A K_3PO_4 - KOH mixture as efficient reagent for the deprotection of 4-aryl-2-methyl-3-butyn-2-ols to terminal acetylenes.

A. Smeyanov, J. C. Namyslo, E. Hübner, M. Nieger, A. Schmidt, *Tetrahedron* **2015**, 71, 6665 - 6671. Synthesis, Characterization and Palladium Complex Formation of Pyridinium- and Quinolinium-3-acetylides: Mesomeric Betaines or Betaine-Stabilized Carbenes?

A. Smeyanov, M. Nieger, R. Gustus, W. Maus-Friedrichs, A. Schmidt*, *Z. Naturforsch.* **2015**, 70b, 897 - 902. The structure of a coordination polymer constructed of manganese biphenyl-4,4'-dicarboxylate.

A. Schmidt*, S. Batsyts, A. Smeyanov, T. Freese, E. G. Hübner, M. Nieger, *J. Org. Chem.* **2016**, ASAP. Dipolar Bent and Linear Acetylenes Substituted by Cationic Quinolinium and Anionic Benzoates. Formation of Mesomeric Betaines. DOI: 10.102/acs.joc.6b00561.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	8
1.1 Heterocyclische mesomere Betaine	8
1.1.1 Allgemeine Information	8
1.2 Carbene	13
1.2.1 Allgemeine Information	13
1.2.2 <i>N</i> -heterocyclische Carbene	16
1.3 Beziehungen zwischen HMBs und Carbenen	18
1.4 Acetylene und Polyine	20
1.4.1 Allgemeine Information	20
1.4.2 Terminale Acetylene	21
Aufgabenstellung und Zielsetzung	26
2 Auswertung	27
2.1 Pyridinium- und Chinoliniumbetaine/acetylide	27
2.1.1 Synthese der terminalen Acetylene	27
2.1.2 3-Pyridinium- und 3-Chinoliniumacetylide: Synthese und Strukturaufklärung	33
2.2 σ -Alkynylmetallkomplexe	45
2.3 Neue verlängerte kreuzkonjugierte mesomere Betaine	55
2.3.1 Zielsetzung und Synthese	55
2.3.2 DFT-Rechnungen	63

2.3.3 Fluoreszenzeigenschaften.....	67
2.3.3.1 Fluoreszenzeigenschaften der Acetylene und ihrer Salze.....	67
2.3.3.2 Fluoreszenzeigenschaften der Betaine.....	71
2.3.4 Solvatochromie.....	75
2.4 Synthese der hochkonjugierten Diacetylene.....	80
2.5 Darstellung von Metal-Organic Frameworks (MOFs).....	83
3 Zusammenfassung.....	88
4 Experimenteller Teil.....	91
4.1 Allgemeine Hinweise.....	91
4.2 Versuche zu Kapitel 2.1.1.....	93
4.3 Versuche zu Kapitel 2.1.2.....	116
4.4 Versuche zu Kapitel 2.2.....	122
4.5 Versuche zu Kapitel 2.3.....	131
4.6 Versuche zu Kapitel 2.4.....	146
4.7 Versuche zu Kapitel 2.5.....	158
Literatur.....	165

Abkürzungsverzeichnis

+	primäre, tertiäre Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR (DEPT)
-	sekundäre Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR (DEPT)
%	Prozent
°	Grad
°C	Grad Celsius
δ	chemische Verschiebung
abs.	absolut
ATR	abgeschwächte Totalreflektion (attenuated total reflexion)
ber.	berechnet
brs	breites Singulett
bzw.	beziehungsweise
bspw.	beispielsweise
ca.	circa
CDCl_3	deutertes Chloroform
CCMB	kreuzkonjugierte mesomere Betaine (cross-conjugated mesomeric betaine)
d	Dublett
dd	Dublett eines Dubletts
ddd	Dublett eines Dubletts eines Dubletts
dt	Dublett eines Triplets
DEP	Direkteinlass (direct exposure probe)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (density functional theory)
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Essigsäureethylester
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
gef.	gefunden
h	Stunde
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
Hz	Hertz
IR	Infrarot
J	Kupplungskonstante
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
m	Multiplett

M	molar
Me	Methyl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
Min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
MS	Massenspektrometrie
n-BuLi	n-Butyllithium
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
o	quartäre Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum (DEPT)
PCCMB	Pseudo-kreuzkonjugierte mesomere Betaine (pseudo-cross-conjugated mesomeric betaine)
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
ppm	10^{-6} (Parts Per Million)
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
tt	Triplett eines Triplett
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran

1 Einleitung

1.1 Heterocyclische mesomere Betaine

1.1.1 Allgemeine Information

Heterocyclische mesomere Betaine (HMBs) sind neutrale Verbindungen, welche nur als dipolare Strukturformeln beschrieben werden können. In diesen Strukturformeln sind sowohl positive, wie auch negative Ladungen durch das ganze π -elektronische System delokalisiert. Die erste mesoionische Verbindung **1a** wurde von Emil Fischer im Jahr 1882 synthetisiert.¹ Damals wurde für diese Substanz die Formel **1b** postuliert, da Chemiker im ausgehenden 19. Jahrhundert nicht glaubten, dass solche dipolaren Strukturen stabil sein können. Deswegen schlug Fischer vor, dass diese Verbindung eine klassische kovalente und damit offenkettige Struktur haben sollte. Die richtige Struktur für diese Verbindung wurde fast neunzig Jahre später aufgeklärt.² (Abb. 1)

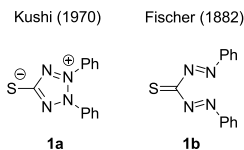


Abb. 1. Erstes „synthetisches“ Betain **1a** und von Fischer postulierte Struktur **1b**.

Im Jahr 1949 prägten in ihrer Veröffentlichung Baker und Ollis den Begriff „*mesoionisch*“ (engl.: *mesoionic*).³ In den 1950-er Jahren war die Anzahl der Strukturen und somit auch die Anzahl unterschiedlicher Namen so angewachsen, dass Katritzky vorschlug, alle Verbindungen, die ausschließlich durch dipolare mesomere Strukturen zu formulieren sind, unter dem Begriff „*mesomere Betaine*“ zusammenzufassen.⁴ Danach wurden von Ramsden die Begriffe „*mesomere Betaine*“ (*mesomeric betaines*) und „*mesoionische Heterocyclen*“ (*meso-ionic heterocycles*) klassifiziert.^{5,6} Im Jahr 1985 wurde von Ollis, Stanforth und Ramsden eine erste vollständige Klassifizierung von *heterocyclischen mesomeren Betainen* (*heterocyclic mesomeric betaines* - HMBs) publiziert.⁷ Sie fanden heraus, dass alle heterocyclischen dipolaren Verbindungen in vier Hauptklassen eingeteilt werden können: konjugierte mesomere

Betaine **2** (CMB); pseudo-kreuzkonjugierte mesomere Betaine **3** (PCCMB); kreuzkonjugierte mesomere Betaine **4** (CCMB) und Ylide **5**. (Abb. 2)

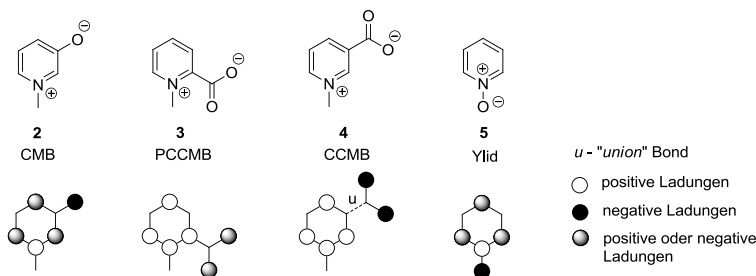


Abb. 2. Verschiedene Klassen von HMBs.

Diese vier Klassen wurden bei der systematischen Prüfung von Resonanzstrukturen der heterocyclischen mesomeren Betaine, durch Identifizierung charakteristischer Dipolinkremente, sowie durch Beziehungen zu isokonjugaten Äquivalenten aus der Kohlenwasserstoffchemie erkannt. Diese verschiedenen Resonanzformen stehen in einer klaren Verbindung mit Unterschieden bei den chemischen Eigenschaften zwischen den verschiedenen Klassen von HMBs, was auch von Ollis, Stanforth und Ramsden bereits belegt wurde.⁸⁻¹²

Im Jahr 2013 postulierte Ramsden, dass es noch zwei weitere Klassen von mesomeren Betainen gibt: semikonjugierte (semi-conjugated) und pseudo-semikonjugierte Betaine (pseudo-semi-conjugated).¹³ (Abb. 3)

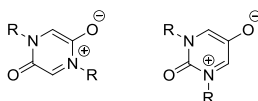


Abb. 3. Semikonjugierte (*links*) und pseudo-semikonjugierte HMBs (*rechts*).

Dabei sind einige Vertreter aus der Klasse pseudo-semikonjugierten HMBs bereits literaturbekannt,¹⁴ jedoch ist die Existenz der Klasse der semikonjugierten HMBs bisher durch keine bekannte Verbindung belegt.

HMBs sind in der Natur sehr verbreitet, z. B. die Strukturen **3** und **4** (Abb. 4), welche die zwei natürlich vorkommenden Betaine *Trigonellin* und *Homarin* darstellen.¹⁵

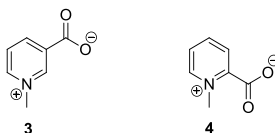


Abb. 4. Trigonellin (*links*) und Homarin (*rechts*).

Homarin wurde erstmals im Jahr 1933 isoliert¹⁶ und ist ein Beispiel aus der Klasse der pseudo-kreuzkonjugierten mesomeren Betaine. In diesem PCCMB kann die positive Ladung in den mesomeren Strukturen durch das ganze Molekül verteilt werden, die negative Ladung ist jedoch ausschließlich auf der Carboxylatgruppe lokalisiert, solange man keine Elektronensextettstrukturen ohne interne Oktettstabilisierung in Kauf nimmt. Diese sind physikalisch sicher nicht relevant, dienen aber als Erkennungsmerkmal von Pseudokreuzkonjugation. Die spezielle Architektur, die Pseudokreuzkonjugation erlaubt, ermöglicht auch Decarboxylierungen unter relativ milden Bedingungen. Tatsächlich ist für *Homarin* und andere PCCMBs bekannt, dass die Decarboxylierung schon bei Raumtemperatur in aprotischen unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol, Toluol, Hexan stattfinden kann, mit denen das stabilisierende Kristallwasser Azeotrope bildet.¹⁷⁻¹⁹ Das Produkt der Decarboxylierung ist ein *N*-heterocyclisches Carben **6** (NHC), welches mit verschiedenen Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnte.¹⁹⁻²³ (Abb. 5)

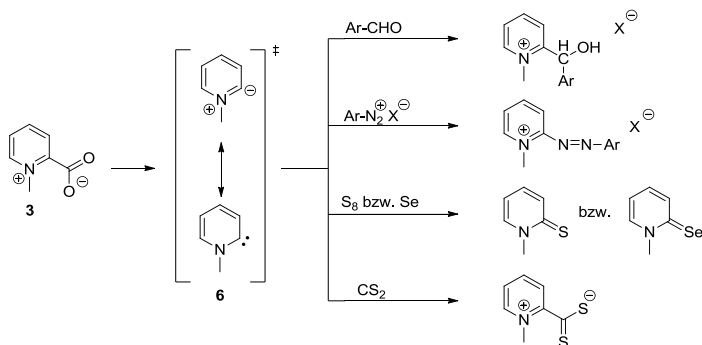


Abb. 5. Synthese und Abfangreaktionen von NHC **6** aus Homarin.

In der Forschungsgruppe von Schmidt wurde für einige PCCMBs gezeigt, dass das resultierende NHC (**8**) wieder mit einem Heterocumul (CO₂ oder CS₂) abgefangen werden kann.²⁴ (Abb. 6)

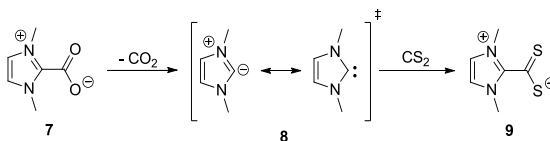


Abb. 6. Reversible Abspaltung und Addition eines Heterocumulens bei 7.

Trigonellin wurde zum ersten Mal im Jahr 1885 aus der Pflanze *Trigonella foenum graecum* isoliert.²⁵ Im folgenden Jahr stellte Hantzsch eine synthetische Probe des *Trigonellins* dar.²⁶ Dank dieser Arbeit von Hantzsch wurde die Struktur des *Trigonellins* bald aufgeklärt.²⁷ (Abb.7)

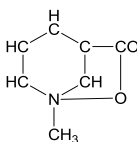


Abb. 7. Struktur des *Trigonellins* nach Jahns (historische Schreibweise).

Trigonellin ist ein typisches Beispiel für ein kreuzkonjugiertes mesomeres Betain (CCMB). In CCMBs sind positive und negative Teile des Moleküls durch eine „*union*“-Bond getrennt, wobei diese Bindung vom kationischen Strukturelement zu einer Knotenebene des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) führt, die als π -elektronisch inaktive Position wirkt. Als Folge gibt es in den mesomeren Strukturen keine Atome, die sowohl positive wie auch negative Ladungen tragen können. Im *Trigonellin* können sich positive Ladungen ausschließlich auf dem Pyridiniumring befinden; negative Ladungen platzieren sich hingegen nur auf der Carboxylatgruppe. (Abb.2) Diese elektronische Struktur des *Trigonellins* führt zu einem sehr großen Dipolmoment des ganzen Systems (15.52 D). Dank dieser elektronischen Struktur sitzt die Carboxylatgruppe des *Trigonellins* sehr fest auf dem Pyridiniumring, sodass eine Decarboxylierung des *Trigonellins* nur bei Temperaturen weit über 100 °C stattfindet. Es gibt nur ein bekanntes Beispiel in der Literatur über die Decarboxylierung des *Trigonellins*, diese Reaktion liefert jedoch kein eindeutiges Produkt.²⁸ Formal handelt es sich bei *Trigonellin* um

ein Addukt der *remote*-NHC (Pyridin-3-yliden) mit dem Heterocumululen (Kohlenstoffdioxid).²⁹ (Abb. 8)

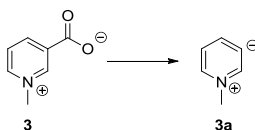


Abb. 8. Decarboxylierung von Trigonellin.

Remote *N*-heterocyclische Carbene sind im Vergleich zu klassischen Arduengo-Carbenen³⁰ viel instabiler. In der Literatur gibt es nur ein Beispiel für eine solche Struktur (**3a**), die nur bei 77 K detektierbar ist und sich sogar bei dieser Temperatur in einen 1,2-Dipol umlagert.³¹

In der Arbeitsgruppe Schmidt wurde die Klasse der HMBs in der Vergangenheit bereits intensiv erforscht. Unter anderem wurden verschiedene PCCMBs der Indazole **10**,^{18,32} Pyrazole **11** dargestellt und untersucht.^{33,34} Pyridine aus der Naturstoffklasse der Pyridiniumphenole wie Punicin **12**³⁵ bildeten ein weiteres Forschungsthema unseres Arbeitskreises. Aus ihnen lassen sich schaltbare Moleküle und Materialien herstellen. (Abb. 9)

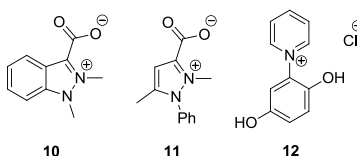


Abb. 9. In der Arbeitsgruppe Schmidt erforschte Betaine.

Grundlage dafür ist, dass für das Punicin **12** faszinierende Abhängigkeiten seiner Struktur vom pH-Wert existieren: Bei pH 4.5 existiert dieses Salz im Gleichgewicht mit den Betainen **12a** und **12b**; nach Zugabe von Base wird die zweite Hydroxygruppe deprotoniert, so wird die anionische Struktur **12c** zugänglich, welche bei höheren pH-Werten in das offenkettige Aldehyd **12d** übergeht. (Abb. 10)

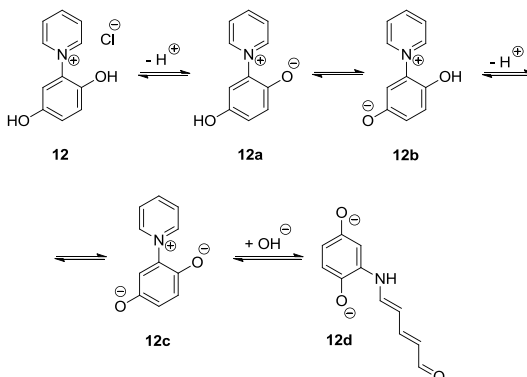


Abb. 10. Abhängigkeit der Struktur des Punicins vom pH-Wert.

In diesem Beispiel sind alle Schritte reversibel. Auch sieht man hier eine seltene Transformation von CMB **12a** zu CCMB **12b**.³⁶ Wie andere Chinonoide kann das Punicin Anionradikale bei der Stabilisierung mit Polymeren bilden.³⁷

1.2 Carbene

1.2.1 Allgemeine Information

Verbindungen mit einem divalenten Kohlenstoffatom, welches sechs Elektronen in seiner Außenschale hat, werden als Carbene bezeichnet. Die Carbene können in zwei verschiedenen Formen vorkommen: Wenn die nicht-bindenden Elektronen gepaart sind, spricht man von Singulettcarbenen; wenn sie nicht gepaart sind und daher in zwei verschiedenen Orbitalen vorliegen, handelt es sich um Triplettcarbene. Außerdem können Carbene je nach Hybridisierung gewinkelt oder linear sein. (Abb. 11)

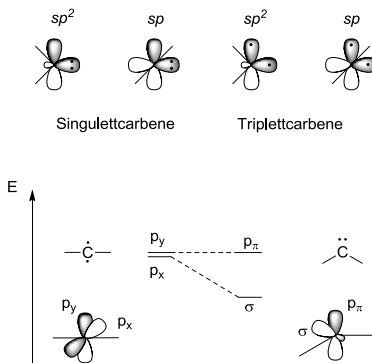


Abb. 11. Die verschiedenen Arten der Carbene (*oben*) und die Abhängigkeit zwischen dem Bindungswinkel und der Konfiguration der Orbitale für ein Carbenkohlenstoffatom (*unten*).

Das Triplettcarben ist üblicherweise linear aufgebaut und ähnelt einer sp -Hybridisierung. Die Struktur des Singulettcarbens ist im Allgemeinen gewinkelt, sodass das Carbenkohlenstoffatom einer sp^2 -Hybridisierung ähnelt. Wenn es um die Konfiguration des Carbens als Singulett oder Triplett geht, sind die Einflüsse der Substituenten von großer Bedeutung. Deswegen werden drei Effekte betrachtet: Die I -Effekte, die M -Effekte und die sterischen Effekte.

Die Wirkung der I -Effekte ist einfach zu verstehen. Elektronenziehende Substituenten ($-I$ -Effekt) stabilisieren das nichtbindende σ -Orbital und verstärken auch den s -Charakter des σ -Orbitals. Dadurch wird die Energiedifferenz zwischen σ - und p_π -Orbital größer, weil das σ -Orbital energetisch abgesenkt wird. Demzufolge wird der Singulettzustand begünstigt. Der Triplettzustand wird bei elektronenschiebenden Substituenten ($+I$ -Effekt) vorgezogen, da der Abstand zwischen dem σ - und p_π -Orbital kleiner wird.

Nachfolgend werden die M -Effekte der Substituenten betrachtet. Es existieren Substituenten mit einem $+M$ -Effekt (X -Substituenten) und solche mit einem $-M$ -Effekt (Z -Substituenten). Dadurch gibt es drei Kombinationsmöglichkeiten für ein Carben (XX , ZZ , XX).

Bei XZ -Carbenen gibt es einen $+M$ und einen $-M$ -Substituenten. Dabei tritt das freie Elektronenpaar des $+M$ -Substituenten mit dem p_y -Orbital des Kohlenstoffatoms in Wechselwirkung, während der $-M$ -Substituent mit dem p_x -Orbital wechselwirkt. Aus diesem Grund wird der Singulettzustand begünstigt und die Struktur ist nahezu linear. (Abb. 12)

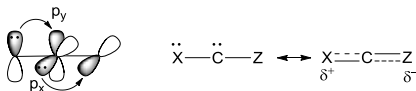


Abb. 12. Das Carben mit XZ-Substituenten.

Bei ZZ-Carbenen ist die Struktur ebenfalls linear. Dabei tritt das leere Orbital des jeweiligen Substituenten mit dem p_y -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms in eine Wechselwirkung, sodass die Elektronen in Richtung auf die Substituenten verschoben sind. Dabei wird das p_x -Orbital nicht beeinflusst. In diesem Fall wird das Singulettcarben bevorzugt. Es besitzt ein 2-Elektronen-3-Zentrensystem. Wegen des -M-Effektes ist das Kohlenstoffatom partiell positiv geladen, was zu einem elektrophilen Carben führt. (Abb. 13)

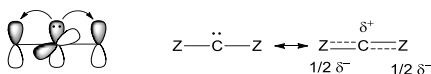


Abb. 13. Das Carben mit zwei -M-Substituenten.

Wenn ein Carben zwei X-Substituenten besitzt, ist die Struktur des Carbens gewinkelt. Das ist durch die Wechselwirkung zwischen dem p_π -Orbital und dem freien Elektronenpaar der Substituenten zu erklären. Das σ -Orbital bleibt unverändert, dennoch wird der Unterschied zwischen dem σ - und p_π -Orbital groß, weil das p_π -Orbital energetisch erhöht wird. Deswegen wird der Singulettzustand begünstigt. (Abb. 14)

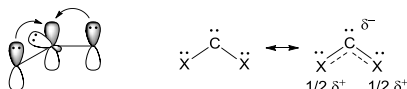


Abb. 14. Das Carben mit zwei +M-Substituenten.

Wegen des Elektronenschubs der Substituenten entsteht ein 4-Elektronen-3-Zentrensystem, dessen Struktur durch die Superposition einer zwitterionischen Form zu erklären ist. Dadurch ist das Carbenkohlenstoffatom partiell negativ geladen, was zu einem nukleophilen Carben führt. Für die Stabilisierung des Singulett- bzw. Triplettcarbens ist auch die Größe der Substituenten von großer Bedeutung. Die Regel ist, je größer der Substituent, desto linearer die Struktur.

Deswegen wird der Triplettzustand begünstigt. Ferner gilt: je größer der Substituent, desto größer der Winkel und desto stärker der s-Charakter des σ -Orbitals, was auch zur Stabilisierung des Triplettcarbens führt.

1.2.2 N-Heterocyclische Carbene

N-Heterocyclische Carbene (NHC) werden oft als *Arduengo*-Carbene bezeichnet.³⁰ Solche Carbene weisen typischerweise mindestens ein Stickstoffatom in der direkten Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoffatom innerhalb eines Ringes auf. Die ersten Erfolge mit NHCs führen ins Jahr 1960 zurück.³⁸ Wanzlick stellte aus Dianilinoethan und Chloral ein Imidazolderivat (**13**) dar. Danach erfolgte eine Abspaltung von Chloroform, wodurch ein NHC-Dimer (**15**) dargestellt wurde.³⁹⁻⁴¹ (Abb. 15)

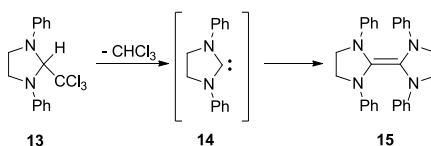


Abb. 15. Die Synthese eines NHC-Dimers nach Wanzlick.

Danach zeigte Wanzlick, dass diese Produkte auch durch die Deprotonierung von Imidazoliumsalzen generiert und mit unterschiedlichen Elektrophilen abgefangen werden können, wobei kein freies NHC isoliert werden konnte.^{42,43} Das erste stabile Carben (**16**) wurde von Bertrand im Jahr 1988 synthetisiert.⁴⁴ Drei Jahre später wurde von Arduengo das erste stabile und kristalline NHC (**17**) dargestellt.³⁰ (Abb. 16)

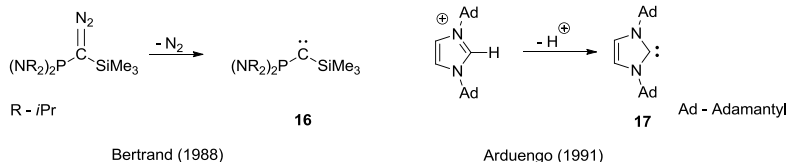


Abb. 16. Synthesen des stabilen Carbens (**16**) nach Bertrand und des ersten stabilen NHC (**17**) nach Arduengo.

Seitdem ist die Vielfalt verschiedener NHCs beträchtlich angestiegen.⁴⁵⁻⁵¹

Außer dem klassischen NHC (Arduengo-carben) sind zwei andere Typen von NHCs bekannt. Die Carbene, die direkt neben dem Carbenkohlenstoffatom keine Heteroatome aufweisen, werden als *r*NHC (*remote N*-heterocyclic carbene, **18**) bezeichnet. (Abb.17)

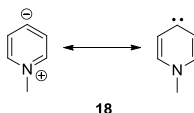


Abb. 17. Ein *remotes*-NHC.

Typischerweise sind *r*NHCs in sechsgliedrigen cyclischen Systemen, z. B. Pyridin, Acridin und Chinolin, möglich. Weiterhin wurden bereits einige Metallkomplexe von *r*NHCs (**19** - **21**) beschrieben.^{52,53} (Abb. 18)

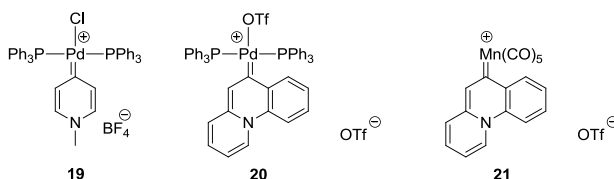


Abb. 18. Bekannte Palladium- und Mangankomplexe mit *r*NHCs.

Ein weiterer Typ der nicht-klassischen NHCs ist das *abnormale*-NHC (*abnormal N*-heterocyclic carbene). Solche Carbene können nicht als ungeladene Strukturen mit einem Kohlenstoffatom mit Elektronensextett dargestellt werden. So haben *a*NHCs sowohl eine positive, als auch negative Ladung im Ring. (Abb. 19)

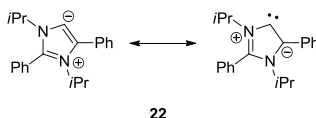


Abb. 19. Ein *abnormales*-NHC.

Ein erstes stabiles aNHC **23** wurde von Bertrand im Jahr 2009 isoliert.⁵⁴ (Abb. 20)

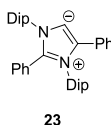


Abb. 20. Erstes stabiles aNHC.

1.3 Beziehungen zwischen HMBs und Carbenen

Die Umwandlungen von HMBs in NHCs und umgekehrt sind von großem Interesse, da Carbene als Liganden in vielen katalytischen Reaktionen oder als Organokatalysatoren auftreten. HMBs werden oft als Vorläuferbausteine auf dem Weg zu Carbenen betrachtet und verwendet.⁵⁵ Außerdem wurde in letzter Zeit gezeigt, dass NHC-CO₂-Addukte sehr effektive Katalysatoren in der CO₂-Fixierung sein können.⁵⁶

Meistens starten NHC-HMB-Umwandlungsreaktionen von PCCMBs (**24** und **25**), da letztere als Addukte der NHCs (**24a** und **25a**) mit einem Heterocumulen (CO₂) dargestellt werden können. (Abb. 21)

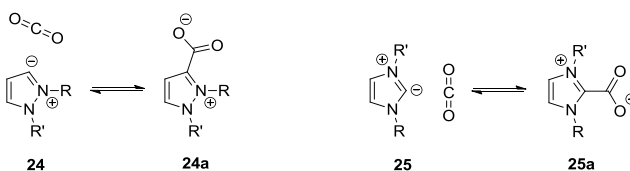


Abb. 21. Beziehungen zwischen PCCMBs und NHCs.

Für PCCMBs ist bekannt, dass sie sich unter relativ milden Bedingungen in NHCs umwandeln können. Ein gutes Beispiel hierfür ist das Thiazolium-2-carboxylat (**26**), welches schon bei Raumtemperatur decarboxyliert werden kann. Das resultierende NHC **27** wird als Organokatalysator verwendet.⁵⁷ (Abb. 22)

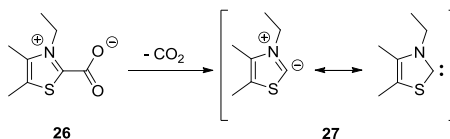


Abb. 22. Decarboxylierung von Thiazolium-2-carboxylat (**26**).

In der Forschungsgruppe Schmidt wurden Umwandlungen zwischen PCCMBs bzw. CCMBs und NHCs erforscht.⁵⁸ So wurde für die CCMBs **28** und **29** eine Umwandlung zu *r*NHCs oder *a*NHCs beobachtet.^{24,59} (Abb. 23)

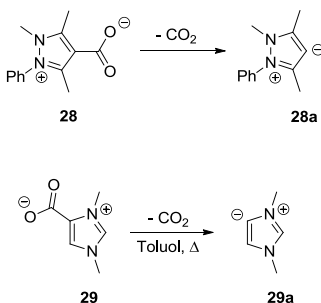


Abb. 23. Beziehung zwischen CCMBs und *r*NHCs (*oben*) bzw. *a*NHCs (*unten*).

Aus Indazol-3-carboxylat (**30**, PCCMB) wurde ein entsprechendes NHC **31** *in situ* generiert, welches durch verschiedene Reaktionen nachgewiesen wurde. So liefert das Indazol-3-yliden **31** bei der Reaktion mit Arylisocyanaten entsprechende Betaine (**32**).⁵⁵ (Abb. 24)

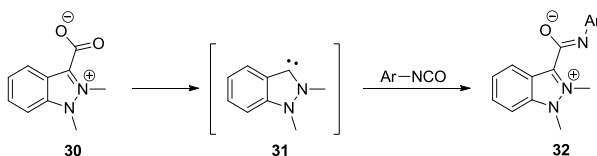


Abb. 24. Darstellung von NHC (**31**) *in situ* aus dem Indazol-3-carboxylat (**30**).

In der Arbeitsgruppe Schmidt wurden einige intramolekulare Umwandlungen zwischen HMBs und NHCs erforscht. 1,2,4-Triazolium-phenolate (**33**) weisen eine gute Stabilität in polaren

protischen Lösungsmitteln (Methanol) auf, demgegenüber zersetzen sie sich in polaren aprotischen Lösungsmitteln (THF, DMSO).⁶⁰ Ein ähnliches Gleichgewicht wurde für das 1,2,4-Triazolium-3-aminid (**34**) gefunden.⁶¹ (Abb. 25)

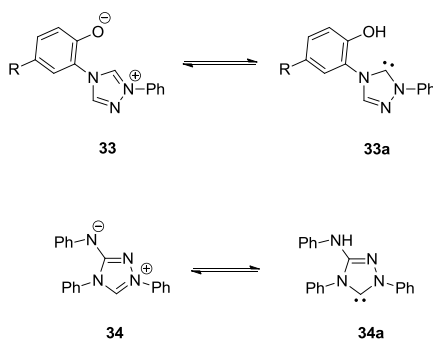


Abb. 25. Umwandlungen zwischen NHCs und HMBs.

Weitere Beispiele von NHC-HMB-Umwandlungen wurden in einem ersten Übersichtsartikel zusammengefasst.⁶²

1.4 Acetylene und Polyine

1.4.1 Allgemeine Information

Acetylene finden sehr große Anwendung in der organischen Synthese und Materialchemie. Innere Acetylene werden nicht nur zur Synthese von entsprechenden Olefinen, sondern auch in der Aminierung,^{63,64} Carbomethylierung⁶⁵ und auch zur Darstellung von terminalen Acetylenen im basischen Milieu eingesetzt.⁶⁶ Einerseits haben terminale Acetylene eine ähnliche Chemie wie innere Acetylene, andererseits besitzen sie aber auch ungewöhnliche chemische Eigenschaften im Vergleich mit anderen Kohlenwasserstoffen, was auf ihr terminales Proton zurückgeführt werden kann. Es ist bekannt, dass solche Acetylene unter verschiedenen Bedingungen sehr leicht deprotoniert werden können.⁶⁷⁻⁶⁹ Diese Besonderheit liegt im großen Anteil des *s*-Charakters und als Folge größeren Elektronegativität des terminalen *sp*-Kohlenstoffatoms.⁷⁰ (Abb. 26)

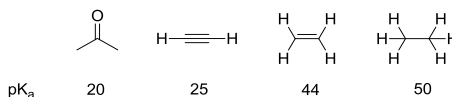


Abb. 26. pK_a-Werte für Aceton und verschiedene Kohlenwasserstoffe.

Wegen ihrer Acidität sind terminale Acetylene verhältnismäßig gut geeignet für die Synthese der σ -Alkynylmetallkomplexe; im Vergleich mit Alkyl-, Alkenyl- und Arylderivaten ist ihre Stabilität deutlich erhöht. Weiterhin können diese σ -Alkynylmetallkomplexe mit verschiedenen Derivaten, z. B. Halogenaromaten, terminalen Alkenen oder terminalen Acetylenen, reagieren. Das heißt, dass terminale Acetylene leicht an verschiedenen C-C-Kupplungsreaktionen teilnehmen können, z. B. an der oxidativen Dimerisierung, an Palladium-, Nickel- oder Platin-katalysierten Kupplungen mit aliphatischen oder (Hetero-)arylhalogeniden, welche sehr häufig in der organischen Synthese benötigt werden. Die sogenannte Glaser-Kupplung ist ein gutes Beispiel hierfür. Diese oxidative Kupplung wurde schon im Jahr 1869 entdeckt ⁷¹ und bis heute sehr oft verwendet. Häufig wird diese Reaktion für die Dimerisierung von entsprechenden Acetylenen (**35**) verwendet, obwohl mit ihr auch unsymmetrische Diacetylene dargestellt werden konnten. In dieser Reaktion entsteht als Zwischenprodukt ein Kupferacetylid, welches danach mit Hilfe von Sauerstoff in ein Diacetylen umgewandelt wird. (Abb. 27)

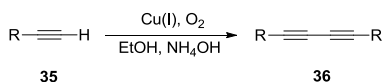


Abb. 27. Glaser-Kupplung.

1.4.2 Terminale Acetylene

Bis heute ist eine große Anzahl an Kupplungen mit terminalen Acetylenen / Acetyliden erarbeitet worden, z. B. Favorsky-, Castro-Stephens-, Sonogashira-Hagihara-, Cadiot-Chodkiewicz-, Eglinton-Reaktion u.s.w. Dank dieser Synthesemöglichkeiten und ungewöhnlichen chemischen, elektronischen, photochemischen und strukturellen Besonderheiten von Dreifachbindungen wurden in den letzten dreißig Jahren acetylenische und polyacetylenische Einheiten in vielen kohlenstoffreichen Molekülen, wie z. B. die

Polyacetylene **37a - b** oder linearen bzw. cyclischen Formen von *sp*-hybridisierten Kohlenstoffatomen wie **38a - b**, verwendet. Die Eigenschaften dieser Verbindungen wurden meistens im Hinblick auf die Verwendung als optische oder elektronische Materialien getestet.^{72,73} (Abb. 28)

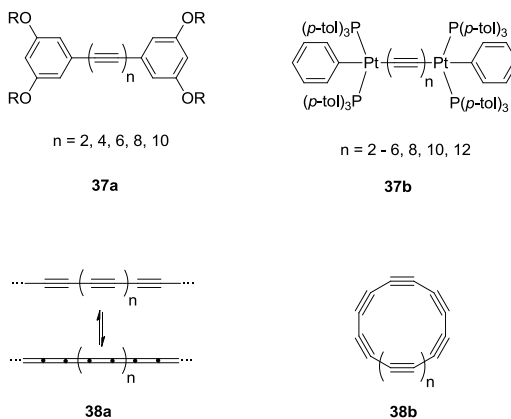


Abb. 28. Verschiedene Beispiele für *sp*-hybridisierte Kohlenstoffatome in Polyacetylenen (**37a**, **37b**), sowie die lineare (**38a**) und cyclische Form (**38b**) der Polyacetylene.

Es wurde von Stephens und Castro gezeigt, dass Kupplungsreaktionen mit Acetylenen häufig über Kupfer(I)-acetylde verlaufen, die für Monate bei Raumtemperatur und in Abwesenheit von Wasser aufbewahrt werden können.^{74,75} Später zeigten Sonogashira und Hagihara in ihrer Arbeit, dass Kupfer(I)-acetylde in Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion eine wichtige Rolle spielen, weil ohne Kupfer(I)-iodid in dem Gemisch keine Reaktion stattfindet.⁷⁶ (Abb. 29)

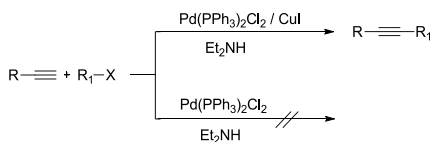


Abb. 29. Der Versuch einer Sonogashira-Hagihara-Reaktion mit und ohne Kupfer(I)-iodid.

In dieser Veröffentlichung wurde auch eine einfache Synthese von σ -Alkynylmetallkomplexen wie **39** beschrieben. (Abb. 30)

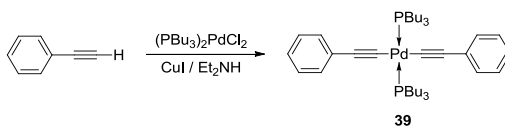


Abb. 30. Synthese von σ -Alkynylmetallkomplexen nach Sonogashira und Hagihara.

Später wurde von Sonogashira und Hagihara eine weitere Reihe von Palladium- und Platin-Acetylenen im Zusammenhang mit der Untersuchung zum Mechanismus der Oligomerisierung von Acetylenen dargestellt.⁷⁷ Interessanterweise konnten Metallacetylide ohne Kupferkatalyse nur aus den entsprechenden Natriumacetylenen bzw. Lithiumacetylenen dargestellt werden. Später wurde die erste systematische Arbeit über Platin(II)alkynylkomplexe veröffentlicht.⁷⁸ In dieser Arbeit wurde von den Autoren unter anderem eine *cis-trans* Isomerisierung von entsprechenden σ -Alkynylkomplexen (**40**) erforscht. Sie entdeckten, dass die Isomerisierung in einem Diethylamin-Tetrahydrofuran-Gemisch unter Rückfluss stattfindet. (Abb. 31) Ferner beschrieben sie, dass *cis*-Alkynylkomplexe (**40a**) von Platin(II) weniger stabil als die entsprechenden *trans*-Komplexe (**40a**) sind.

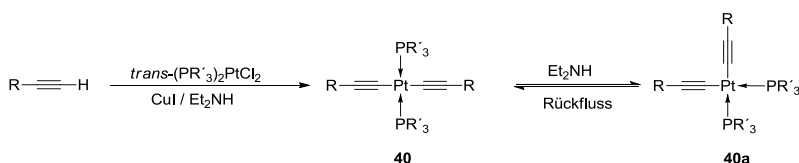


Abb. 31. Synthese und Isomerisierung von Pt(II)-Alkynylkomplexen.

Durch die Arbeit von Sonogashira und Hagihara ist das Interesse an σ -Alkynylmetallkomplexen rasant gestiegen. Der erste Übersichtsartikel zu σ -Alkynylkomplexen mit Übergangsmetallen von Nast (1982) wurde auf der Basis von ca. 200 Publikationen veröffentlicht.⁷⁹ Der Übersichtsartikel von Long und Williams (2003) wurde hingegen auf der Basis von mehr als 10000 Publikationen verfasst.⁸⁰ Diese Zunahme wird verständlich, da die intermediär auftretenden Metallacetylide, wie beispielweise Palladium- oder Kupferacetylide, in

Kupplungsreaktionen sehr interessante chemische Eigenschaften besitzen und daher für die organische Chemie von großem Interesse sind – und dies obwohl σ -Alkynylmetallkomplexe explosionsgefährlich sind.^{81,82}

Von H. Fischer wurde gezeigt, dass σ -Alkynylkomplexe des Palladiums **41a** – **c** eine gewisse katalytische Aktivität in Heck-, Suzuki- und Sonogashira-Kupplungen haben können.⁸³ (Abb. 32) Durch Variation von Acetylen-Einheiten konnten die Eigenschaften von σ -Alkynylmetallkomplexen modifiziert werden.

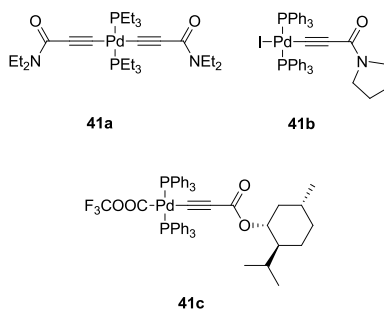


Abb. 32. Palladiumalkynylkomplexe von Fischer.

In den 1990-Jahren wurde bekannt, dass metallorganische Verbindungen mit linearer ungesättigter Kohlenstoffkette eine große Potenz als molekulare Seile (molecular wires) und Materialien mit nicht-linearen optischen Eigenschaften (nonlinear optical materials - NLO) haben.^{84,85} Des Weiteren stellen Übergangsmetallacetylide sehr gute Ausgangsmaterialien für Synthesen von verlängerten Carbenen (higher carbenes) dar.⁸⁶⁻⁸⁹ Bei den Reaktionen mit Elektrophilen ist es möglich aus den Acetyliden die entsprechenden Vinylidene herzustellen.⁹⁰⁻⁹² (Abb. 33, a) Ähnliche Produkte können dargestellt werden, wenn in der Koordinationssphäre des Metalls ein Wasserstoffatom vorhanden ist.⁹³ (Abb. 33, b) Ferner können Allenylidene durch die Protonierung von $MC\equiv CCR_2OH$ und die Abspaltung von Wasser hergestellt werden.⁹⁴ (Abb. 33, c)

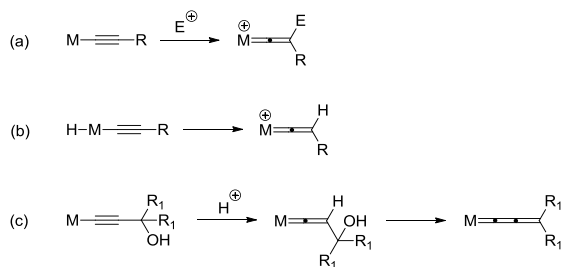


Abb. 33. Synthese von verlängerten Carbenen aus Metallacetylenen.

Die oben genannten Beispiele zeigen, dass die Chemie der Acetylene sehr bunt und interessant ist. Die Modifizierung von einfachen Strukturen mit Dreifachbindungen kann zu faszinierenden Ergebnissen führen.

Aufgabenstellung und Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, welcher Einfluss die Einführung der Dreifachbindung auf chemische und physikalische Eigenschaften der HMBs hat. Das Hauptziel ist die Synthese von neuen kreuz-konjugierten mesomeren Betainen auf Trigonellin-Basis mit Dreifachbindung zwischen den negativ- und positivgeladenen Bauelementen und Untersuchung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, u. a. mittels UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie. Durch Strukturvariation der Ausgangsprodukte sollen verschiedene Aspekte der Konjugation durch Dreifachbindung aufgeklärt werden. Außerdem soll mittels DFT-Berechnungen die Änderungen in HOMO – LUMO Profile der neuen Moleküle beleuchtet werden. Auch soll geklärt werden, welche Veränderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften zwischen verschiedenen Isomeren auftreten.

Ein weiteres Ziel der Arbeit liegt im Bereich der Synthese von neuen Pyridinium- und Chinoliniumacetylid. Hierbei soll klargestellt werden, ob solche Verbindungen stabil sein können, und ob es eine Möglichkeit für eine Acetylid-Allenyliden-Mesomerie gibt, und zu welcher Einwirkung auf das ganze Molekül das führt. Danach sollen entsprechende σ -Alkynylmetallkomplexe mit Übergangsmetallen dargestellt werden. Die Idee ist, dass das Metallzentrum einen Stabilisierungseffekt auf Acetylid- oder Allenylideneinheit haben kann. Mittels DFT-Berechnungen soll die Energie des Acetylid-Allenyliden-Übergangs berechnet werden.

2 Auswertung

2.1 Pyridinium- und Chinoliniumbetaine/acetylide

2.1.1 Synthese der terminalen Acetylene

Wie schon der Titel dieses Kapitels erläutert, soll ein Teil der Forschung mit terminalen Acetylenen durchgeführt werden. Terminale Acetylene lassen sich durch verschiedene Reaktionen aus verschiedenen Ausgangsprodukten herstellen.⁹⁵ (Abb. 34)

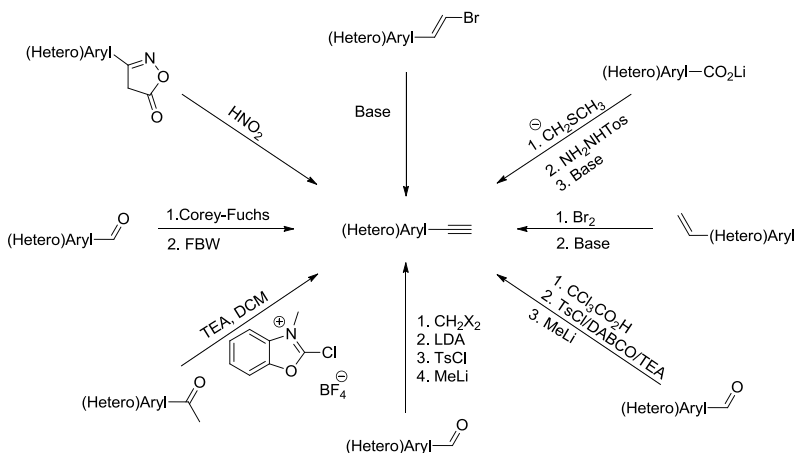


Abb. 34. Verschiedene Synthesewege für die Darstellung terminaler Acetylene.

Für die Synthese der gewünschten Produkte, nämlich 3-Ethynylchinolin und 3-Ethynylpyridin, wurde der Syntheseweg über Sonogashira-Hagihara-Kupplung von (Hetero-)Arylbromiden mit geschütztem Acetylen (Trimethylsilylacetylen TMSA, Triisopropylsilylacetylen TIPSA, 2-Methyl-3-butyn-2-ol MEBYNOL) und nachfolgende Entschützung der entsprechenden Schutzgruppe gewählt. Die Reinigung der Produkte im Falle von MEBYNOL ist viel einfacher aufgrund der großen Unterschiede in der Polarität zwischen Ausgangsverbindungen und der Produkte.⁹⁶⁻¹⁰² Außerdem sind die Kosten für TMSA, TIPSA und MEBYNOL sehr unterschiedlich. (Abb. 35) Deswegen wurde die günstige Variante mit MEBYNOL genommen.

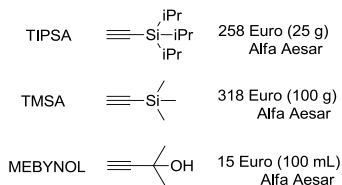


Abb. 35. Die Kosten der am häufigsten verwendeten geschützten Acetylene.

Der erste Schritt der Synthese war die Umsetzung von 3-Bromchinolin mit MEBYNOL unter klassischen Sonogashira-Hagihara Bedingungen.⁷⁶ Der zweite Schritt der Synthese beinhaltete die Abspaltung der 2-Hydroxypropylgruppe in Anwesenheit von starken Basen, z. B. Natrium- bzw. Kaliumhydroxid, Natriumhydrid, Kalium-*tert*-butanolat, in siedendem Toluol oder *n*-Butanol. (Abb. 36)

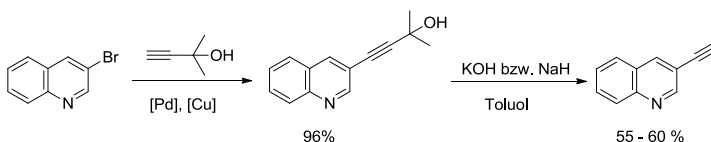


Abb. 36. Die Umsetzung von 3-Bromchinolin unter den literaturbekannten Bedingungen.

In der Literatur wurde berichtet, dass bei dieser Reaktion mit Natriumhydrid als Base für Methyl-4-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat Ausbeuten bis 98% erreicht werden können.¹⁰¹ Trotz mehrerer Versuche in unserem Labor unter denselben Bedingungen konnte das Produkt - Methyl-4-ethynylbenzoat - nur mit Ausbeuten zwischen 55 und 65% isoliert werden. Die resultierenden Ergebnisse stehen im Zusammenhang mit der früher publizierten Arbeit von Havens und Hergenrother, die bei dieser Reaktion Ausbeuten von 65 – 69% erreichten, da solch harsche Reaktionsbedingungen zu mehreren unerwünschten Nebenreaktionen führen. Dies vermindert die Bildung des Zielprodukts bei langen Reaktionszeiten erheblich.¹⁰³ Da die Abweichungen der Ausbeuten zur Literatur groß waren, wurde entschieden, die Bedingungen für diese Reaktion zu optimieren, um eine höhere Umsetzung zu den terminalen Acetylenen zu erreichen. Als Standardverbindung wurde das schon oben genannte Methyl-4-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat (**43a**) verwendet, das nach der Sonogashira-Hagihara Kupplung

zwischen Methyl-4-brombenzoat (**42a**) und MEBYNOL mit einer Ausbeute von 97% isoliert wurde. (Abb. 37)

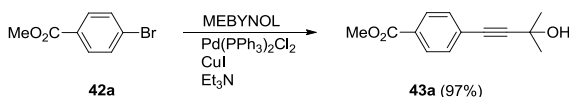


Abb. 37. Darstellung von Methyl-4-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat (**43a**).

Um eine geeignete Base für die Abspaltung der Schutzgruppe zu finden, wurde Methyl-4-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat **43a** mit verschiedenen Basen umgesetzt. Da die Base in dieser Reaktion eine zentrale Rolle spielt, ist es wichtig eine geeignete Base zu finden, welche ein geringe oder keinen Einfluss auf die Produkte bei hohen Temperaturen hat. (Abb. 38) Ansonsten sinken drastisch die Ausbeuten bei langer Reaktionsdauer.

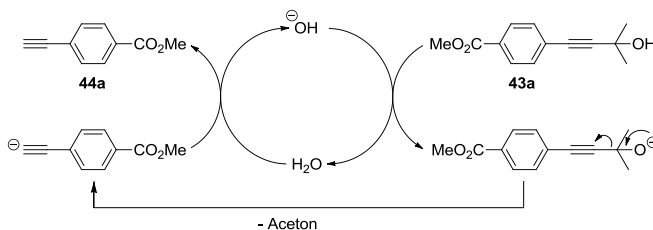


Abb. 38. Mechanismus für die Entschützung von Acetylenen.

Demnach wurde eine Reihe verschiedener Basen getestet. Kaliumphosphat und Kaliumkarbonat waren offenbar inaktiv, da kein Produkt im Reaktionsgemisch detektiert werden konnte (Tab. 1, № 1 - 2). Natriumhydrid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Kalium-*tert*-butanolat und ein Gemisch aus Tetra-*n*-butylammoniumbromid und Natriumhydroxid gaben in siedendem Toluol wegen beträchtlicher Nebenreaktionen und längeren Reaktionszeiten nur moderate Ausbeuten (45 – 65%) (Tab. 1, № 3 - 7).

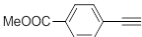
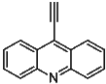
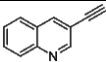
Wir entwickelten deshalb eine weitere Methode, um die Ausbeute zu verbessern. Wir fanden, dass ein Gemisch von Kaliumhydroxid und Kaliumphosphat schon nach 5 Minuten in siedendem Toluol das gewünschte Produkt erbrachte. (Tab. 1, № 8)



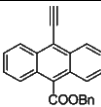
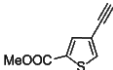
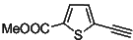
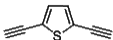
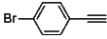
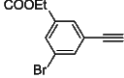
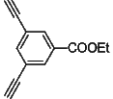

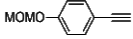

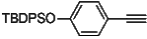
Tab. 1. Die Entschützung von Methyl-4-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat (**43a**) mit verschiedenen Basen.

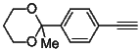
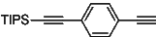
N ^o	Base	Dauer der Reaktion (St.)	Ausbeute (%)
1	K ₃ PO ₄	12	0
2	K ₂ CO ₃	12	0
3	NaH	1	65
4	NaOH	2	45
5	KOH	4	49
6	KOtBu	3	45
7	NaOH/TBAB	12	50
8	KOH/K ₃ PO ₄	< 0.1	> 99

Weiterhin wurden diese Reaktionsbedingungen auf verschiedene Verbindungen angewendet, wobei sich herausstellte, dass die Methode auf verschiedene geschützte Acetylene angewendet werden kann. (Tab. 2) Mit einer Ausnahme konnten die jeweiligen Produkte nach kurzer Zeit (5 – 15 min, DC-Kontrolle) erhalten werden. Andere wichtige Vorteile dieser Methode sind, dass die Reaktion sehr „sauber“ läuft, so dass das Produkt einfach durch Filtration über Celite und Kieselgel isoliert werden kann.

Tab. 2. Darstellung der terminalen Acetylene (**44a - r**).

N ^o	Produkt	Ausbeute (%)
44a		100 (69) ¹⁰³
44b		93
44c		96 (87) ¹⁰⁴

44d		100 (95) ¹⁰⁵
44e		80 (65) ¹⁰⁶
44f		91
44g		78
44h		81
44i		100
44j		84 (75) ¹⁰⁷
44k		70
44l		76
44m		87
44n		96
44o		89
44p		100

44q		86
44r		93 (80) ¹⁰⁸

Wir konnten auch zeigen, dass die gefundene Methode sehr wirksam für aromatische Verbindungen sowohl mit elektronziehenden Substituenten (Tab. 2, **44a**, **e – h**, **k**, **l**), als auch mit elektronenschiebenden Gruppen (**44d**, **m – o**, **q**, **r**) ist. Methyl- (**44a**, **e – h**), Ethyl- (**44k**, **l**, **o**), Benzylester (**44f**), Methoxymethylgruppen (**44m**, **n**), Carbamate (**44o**), 1,3-Dioxan- (**44q**), Triisopropylsilyl- (**44r**) und *tert*-Butyldiphenylsilylgruppen (**44p**) blieben unverändert unter diesen Reaktionsbedingungen, und es wurden die entsprechenden Acetylene mit guten bis quantitativen Ausbeuten isoliert. Die Entschützung mittels Kaliumhydroxid – Kaliumphosphat kann auch für Verbindungen mit mehr als einer geschützten Dreifachbindung (Tab. 2, **44i**, **l**) verwendet werden. Die Umsetzung zu den entsprechenden Acetylenen wurde in 5 – 15 Minuten mit guten bis exzellenten Ausbeuten vollendet. Aus der Tabelle 2 kann man sehen, dass das Kaliumhydroxid-Kaliumphosphat-Gemisch im Vergleich mit der Literatur in allen Fällen bessere Ausbeuten liefert. Weiterhin ist die Reaktionszeit von bis zu 5 Stunden auf 5 – 15 Min. verkürzt.^{104,105,107,108} Die Verbindungen **44a – h**, **44j – r** wurden nach der Filtration des abgekühlten Reaktionsgemisches, der Entfernung des Toluols im Vakuum und ohne säulenchromatographische Reinigung dargestellt. Unter Verwendung von Methyl-4-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)thiophen-2-carboxylat (**43g**) konnte unter gleichen Reaktionsbedingungen aber unter Verlängerung der Reaktionszeit auf 120 Minuten in sehr guten Ausbeuten (78%) das entsprechende Methyl-4-ethynylthiophen-2-carboxylat (**44g**) erhalten werden. Zum Vergleich wurde die Entschützung von Methyl-4-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)thiophen-2-carboxylat mit Kaliumhydroxid in siedendem Toluol durchgeführt. Das Produkt konnte nur mit einer Ausbeute von 26 % nach 5 Stunden isoliert werden.

Zusammenfassend fanden wir eine effektive Methode für die Synthese terminale Acetylene, die für verschiedene Verbindungen mit vielen funktionellen Gruppen und auch Schutzgruppen angewendet werden kann.

2.1.2 3-Pyridinium- und 3-Chinoliniumacetylide: Synthese und Strukturaufklärung

Wie im Titel dieses Kapitels erläutert, sollen 3-Ethynylpyridinium- und 3-Ethynylchinoliniumsalze zuerst dargestellt werden. Da 3-Ethynylpyridin kommerziell erhältlich ist, musste nur noch 3-Ethynylchinolin als Vorläuferbaustein synthetisiert werden. 3-Ethynylchinolin kann durch Sonogashira-Hagihara-Kupplung von 3-Bromchinolin mit geschütztem Acetylen (Trimethylsilylacetylen - TMSA, Triisopropylsilylacetylen - TIPSA, 2-Methyl-3-buten-2-ol - MEBYNOL) und anschließender Entschützung gewonnen werden. 2-Methyl-4-(chinolin-3-yl)but-3-in-2-ol (**43c**) wurde aus 3-Bromchinolin und MEBYNOL unter den klassischen Sonogashira-Hagihara-Bedingungen hergestellt. So wurde **43c** in einer Ausbeute von 96% isoliert. Der gewünschte Vorläuferbaustein **44c** wurde nach der Entfernung der 2-Hydroxypropylgruppe mittels Kaliumhydroxid - Kaliumphosphat in siedendem Toluol erhalten. (Abb. 39) 3-Ethynylchinolin (**44c**) wurde somit nach zwei Schritten in einer Gesamtausbeute von 93% hergestellt.

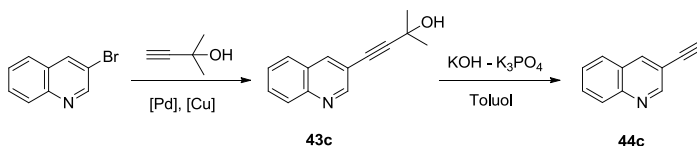


Abb. 39. Die Darstellung von 3-Ethynylchinolin (**44c**).

Im Anschluss wurden die gewünschten Salze von 3-Ethynylpyridin und 3-Ethynylchinolin durch Alkylierung der entsprechenden Acetylene mit einer äquimolaren Menge Meerwein-Reagenz oder Methyltrifluormethansulfonat in absolutem Dichlormethan bei 0 °C hergestellt. (Abb. 40)

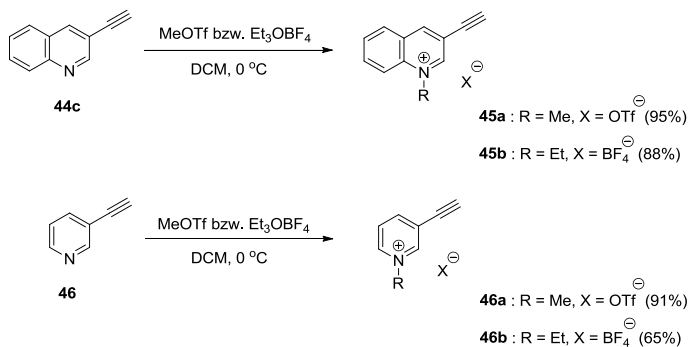


Abb. 40. Alkylierung von 3-Ethynylpyridin und 3-Ethynylchinolin.

Wir fanden bei der Alkylierung des 3-Ethynylpyridins mit Methyltriflat und mit dem Meerwein-Reagenz große Unterschiede. Sogar bei der Verwendung von zwei Äquivalenten Meerwein-Reagenz blieben die Ausbeuten nahezu gleich (69%). Andere Alkylierungsmittel wurden auch getestet. Dimethylsulfat und Diethylsulfat in siedendem *para*-Xylol lieferten nach einigen Stunden nur geringe Ausbeuten (15 – 20%), bei Raumtemperatur fand überhaupt keine Reaktion statt. Bei der Umsetzung von 3-Ethynylpyridin bzw. 3-Ethynylchinolin mit Methyljodid in siedendem Acetonitril bzw. Aceton konnte das Produkt in guten Ausbeuten (65%) erhalten werden. In diesem Fall konnte der gewünschte Umsatz aber erst nach sehr langer Reaktionszeit (72 Stunden) erzielt werden, weshalb auf diese Variante verzichtet wurde. Die Umsetzung des 3-Ethynylpyridins bzw. 3-Ethynylchinolins mit Methyljodid bei Raumtemperatur war nach mehrmaligem Durchführen der Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln nicht erfolgreich, da offenbar Methyljodid unter diesen Bedingungen eine nicht ausreichende Nukleophilie für Chinolin und Pyridin aufweist. Man sieht, dass beste Ergebnisse nur sehr „aktive“ Alkylierungsreagenzien (Me⁺ und Et⁺) liefern. Das kommt voraussichtlich von der geringen Stabilität der terminalen Acetylene bei hohen Temperaturen. Beispielsweise sind die Ausbeuten bei längerer Dauer der Reaktion mit Dimethylsulfat in siedendem *p*-Xylol drastisch gesunken; die besten Ausbeuten wurden in diesem Fall innerhalb 1 - 1.5 Stunden erreicht. Nach zwei und mehr Stunden Reaktionszeit sank die Ausbeute des Zielproduktes dramatisch auf unter 10%.

Erstaunlicherweise waren alle hergestellten Salze im Vergleich zu entsprechenden Acetylenen

sehr stabil bei hohen Temperaturen. Als Test wurden **45a** und **46a** im Vakuum geschmolzen und danach für NMR-spektroskopische Untersuchungen abgekühlt. Die NMR-Spektren wiesen keine Unterschiede im Vergleich zu thermisch unbelasteten Proben **45a** und **46a** auf.

Das acetylenische Proton gibt ein Singulett bei 4.94 ppm in DMSO- d_6 (**45a**) und bei $\delta = 4.01$ ppm in CD₃CN (**45b**). Signale des Chinoliniumrestes erscheinen für beide Salze zwischen $\delta = 8.05 - 9.80$ ppm. Für Pyridiniumsalze erscheint das Signal des acetylenischen Protons bei 4.96 ppm in DMSO- d_6 (**46a**) und bei $\delta = 4.02$ ppm in CD₃CN (**46b**). Signale des Pyridiniumrestes erscheinen für beide Salze zwischen $\delta = 8.00 - 9.30$ ppm.

Die Deprotonierung der Pyridinium- und Chinoliniumsalze wurde zuerst mittels ESI-MS-Spektrometrie untersucht und dafür wurden die Salze in Methanol gelöst und mit Natriumhydroxid versetzt. (Abb. 41)

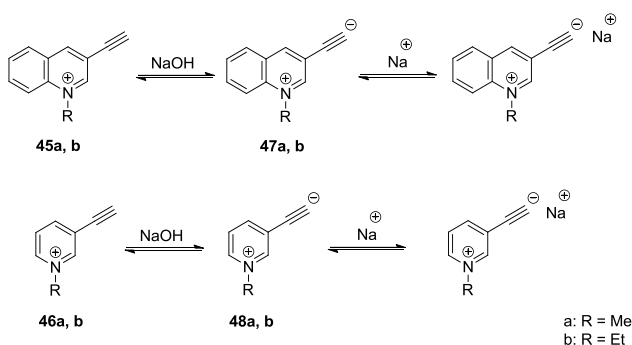


Abb. 41. Deprotonierung von Chinolinium- (**45a, b**) und Pyridiniumsalzen (**46a, b**) bei ESI-MS-Untersuchungen.

Mittels ESI-MS Spektrometrie wurden gewünschte Signale einer deprotonierten Spezies (**47a** + Na⁺) bei $m/z = 190$ gefunden. Auch für **47b** + Na⁺ wurde der entsprechende Peak mit $m/z = 204$ beobachtet. Bei 30 V war für **47a** das Natrium-Addukt mit Abstand der größte Peak. Bei der Erhöhung der Fragmentorspannung bis 50 V waren für **47a** und **47b** nur entsprechende Natriumaddukte sichtbar. Bei der Messung von **48b** wurde der gewünschte Peak **48b** + Na⁺ mit $m/z = 154$ gefunden. Bei 0 und 50 V waren nur Signale von **46b** + **48b** erkennbar. Für **48b** waren $M + H^+$ und $M + Na^+$ die zwei größten Peaks. (Abb. 42)

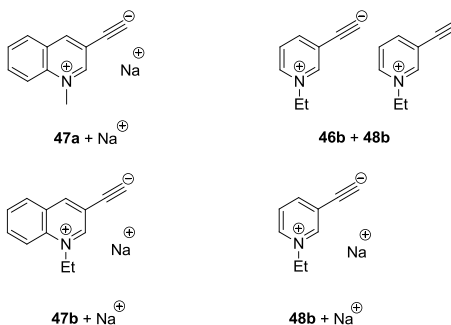


Abb. 42. Mittels ESI-MS detektierte Addukte der neuen HMBs.

Desweiteren wurden **45a, b** und **46a, b** mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Da es in Literatur keine Information über NMR-Untersuchungen der Acetylidene gibt, wurde zuerst eine Deprotonierung des Phenylacetylens (**49**) durchgeführt. Das Ganze wurde in Methanol- d_4 mit Natriummethanolat durchgeführt. Dabei wurde einen H/D Austausch (**49a**) detektiert. (Abb. 43)

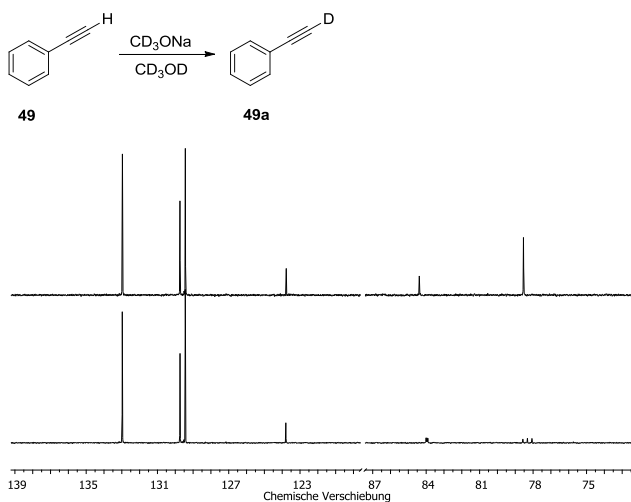


Abb. 43. H/D Austausch für Phenylacetylen in Anwesenheit von CD_3ONa in Methanol- d_4 (*oben*), ^{13}C -NMR Spektren für Phenylacetylen (*oben*) und nach der Versetzung mit CD_3ONa in Methanol- d_4 (*unten*).

Danach wurde Phenylacetylen in DMSO- d_6 gelöst und mittels Natriumdimsylat deprotoniert, wobei eine Deprotonierung und kein H/D Austausch beobachtbar war. (Abb. 44) Beim Vergleich der Spektren des Phenylacetylens vor (**49**) und nach der Abspaltung des Protons (**49b**) fielen große Unterschiede auf.

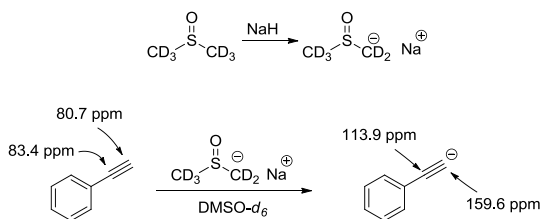


Abb. 44. Deprotonierung von Phenylacetylen in $\text{DMSO-}d_6$.

Die Protonen des Benzolrings wurden leicht ins Hochfeld verschoben. Außerdem wurde das Signal bei $\delta = 4.17$ ppm, welches zum terminalen acetylenischen Wasserstoff gehört, nicht mehr detektiert. Die größten Änderungen waren für die beiden Kohlenstoffatome der Dreifachbindung auffällig. So ist ein Signal des α -Kohlenstoffatoms (80.7 ppm) nach der Deprotonierung ins Tieffeld bis $\delta = 159.6$ ppm verschoben. Gleichzeitig ist das Signal des β -Kohlenstoffatoms von $\delta = 83.4$ ppm nach 113.9 ppm verschoben. (Abb. 45)

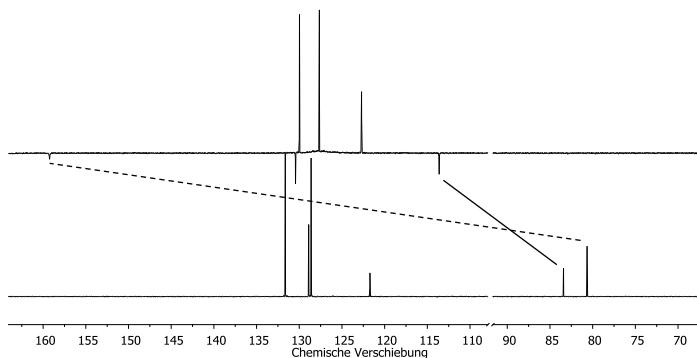


Abb. 45. ^{13}C -NMR Spektrum von Phenylacetylen (**49**, unten) und DEPT-Q Spektrum von Phenylacetylid (**49b**, oben).

Danach wurde die Deprotonierung von **45a** und **46a** in ähnlichen Bedingungen (Methanol- d_4 mit Natriumhydroxid oder CD_3ONa) mittels NMR untersucht, die schon bei den ESI-MS Messungen angewendet wurden, um vergleichen zu können. Zuerst wurde die Titration des Salzes **46a** in Methanol- d_4 mittels CD_3ONa durchgeführt, da das Salz während der Deprotonierung mit Natriumhydroxid zersetzt wurde. Bei der Zugabe von 0.1 Äquivalenten CD_3ONa ist das acetylenische Proton (4.32 ppm) völlig verschwunden, was auf einen H/D Austausch zurückzuführen sein kann. Außerdem wurde es festgestellt, dass die ^1H -NMR Peaks von C2-H und C6-H des Pyridiniumrings einen raschen H/D Austausch (94% und 29%) neben dem acetylenischen Proton erfuhren. (Abb. 46)

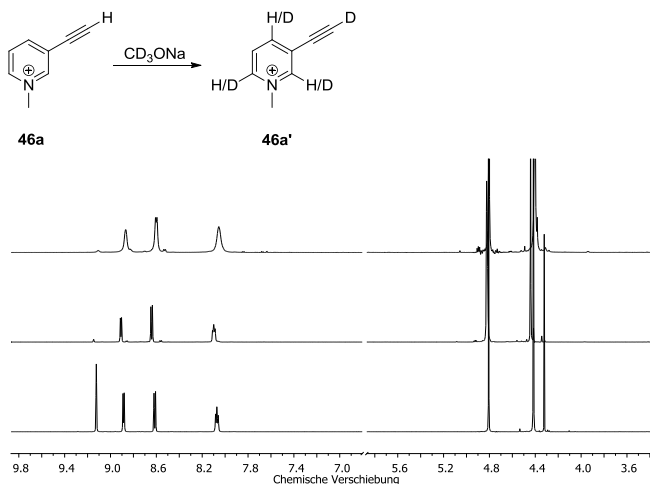


Abb. 46. Deprotonierung von Salz **46a**: ohne Base (*unten*); mit 0.1 Äq. der Base (*Mitte*); mit 0.125 Äq. der Base (*oben*).

Diese Ergebnisse wurden weiter bei der Aufnahme von D- und ^{13}C -NMR-Spektren geprüft. So sieht man auf dem ^{13}C -NMR Spektrum entsprechende Triplets von Kohlenstoffatomen der Dreifachbindung, die mit Deuterium gebunden sind. Die Signale des Pyridiniumrings waren auch wegen des H/D Austauschs verändert. (Abb. 47)

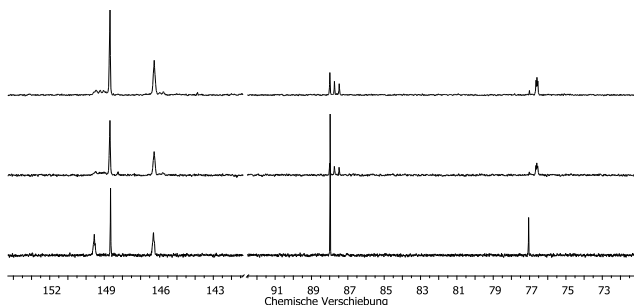


Abb. 47. ^{13}C -NMR Spektrum von **46a** vor (*unten*) und nach der Zugabe die Base (*Mitte* – 0.1 \AA_q ., *oben* – 0.125 \AA_q .).

Nach der weiteren Zugabe von Base wurden keine großen Veränderungen mehr festgestellt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass weitere Versuche mit der Deprotonierung von 3-Ethynylpyridiniumsalzen wegen H/D Austauschreaktionen (Abb. 46) nicht zweckmäßig sind. DFT-Berechnungen zeigten für **48a**, dass die Dreifachbindung im Betain 126.3 pm lang ist, was deutlich länger ist als für normale Dreifachbindung zu erwarten (120 pm). Andererseits ist sie kürzer im Vergleich zu Doppelbindungen, deren typischer Wert bei 134 pm liegt. Die Bindung zwischen Dreifachbindung und Pyridiniumring hat mit 138.3 pm eher Doppelbindungscharakter. Daneben besitzen die Bindungen zwischen C2-C3 (142.2 pm) und C3-C4 im Pyridiniumring (143.4 pm) einen größeren Einfachbindungsanteil im Vergleich zu Pyridin (137 pm). Demnach ist der Pyridiniumring verzerrt, was die beobachtete Instabilität der Spezies erklären könnte. (Abb. 48)

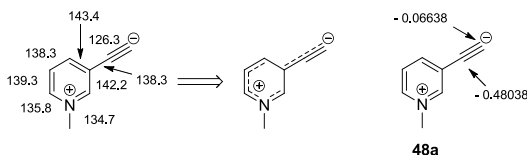


Abb. 48. Bindungslängen in pm (*links*), die angedeuteten Bindungslängen (*Mitte*) und Ladungsverteilung an der Dreifachbindung (*rechts*) in **48a**.

Zunächst wurden 3-Ethynylchinoliniumsalze für die Deprotonierung herangezogen. Anfangs wurde **45a** in Methanol- d_4 mit einem Äquivalent Natriumhydroxid versetzt. Das Signal des acetylenischen Protons ($\delta = 4.28$ ppm) war nach der Zugabe die Base komplett verschwunden. Im Gegensatz zur Deprotonierung von **46a** blieben die Integrale der Signale C-2H und C-4H des Salzes **45a** nach der Abspaltung des Protons unverändert. (Abb. 49)

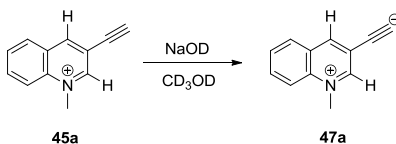


Abb. 49. Deprotonierung **45a**.

Beim Vergleich der ^1H -NMR Spektren von **45a** und **47a** konnte man eine sehr starke Verschiebung der aromatischen Protonen ins Hochfeld feststellen. (Abb. 50)

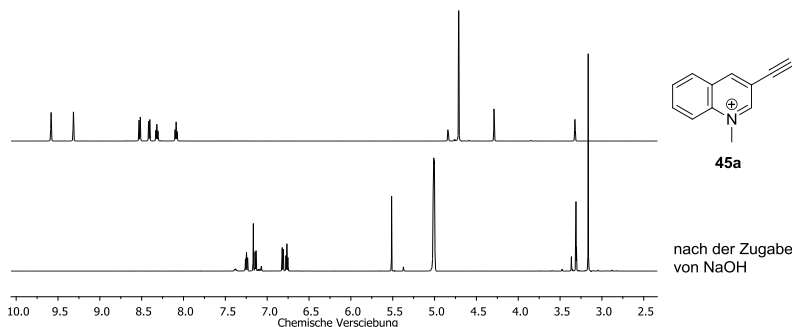


Abb. 50. ^1H -NMR-Spektrum von **45a** vor (*oben*) und nach der Deprotonierung mit NaOH (*unten*).

Das ^{13}C -NMR Spektrum bestätigte noch einmal das Bild, das aus der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung gewonnen werden konnte. Bedauerlicherweise war es unter diesen Bedingungen (NaOH in CD_3OD) trotz Variation der NMR-Messparameter unmöglich, das Signal des terminalen acetylenischen Kohlenstoffatoms zu beobachten.

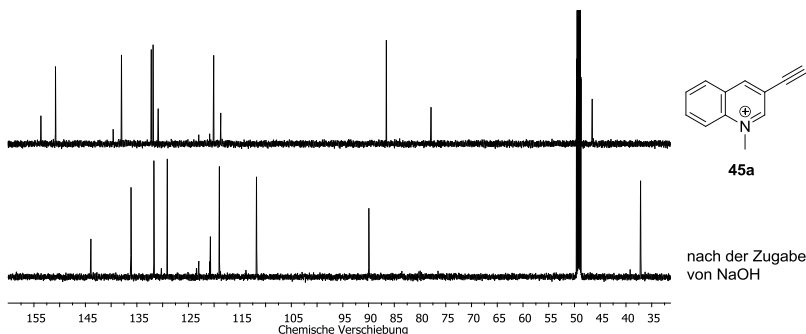


Abb. 51. ^{13}C -NMR Spektrum von **45a** (*oben*) und nach der Deprotonierung mit NaOH (*unten*).

Anhand der 2D-NMR-Spektren ließ sich feststellen, dass das C2-H des Chinoliniumrings durch die Deprotonierung von 9.59 / 152.4 ppm nach 5.25 / 89.8 ppm verschoben wurde, was eine beträchtliche Hochfeldverschiebung für aromatische Systeme bedeutet. Im Gegensatz dazu ist die Verschiebung für C4-H nicht so gravierend; hier wurden Verschiebungen – 9.32 / 148.9 ppm im Salz und 7.17 / 135.9 ppm im Betain gemessen. Erwähnenswert ist, dass das Signal der Methylgruppe des Stickstoffatoms von 4.71 / 46.5 ppm im Salz auf 3.17 / 37.1 pm im Betain verschoben wurde. (Abb. 52) Solch eine chemische Verschiebung spricht eher für Kohlenstoffatome, die mit dreifach kovalent gebundenem Stickstoff verbunden sind. Diese Befunde belegen, dass sich eine Pseudobase gebildet hat, die mit dem Betain im Gleichgewicht steht. So beobachtet man in CD_3OD -Lösung ausschließlich **47aB**, während unter den Bedingungen der ESI-MS ausschließlich **47aA** zu detektieren ist.

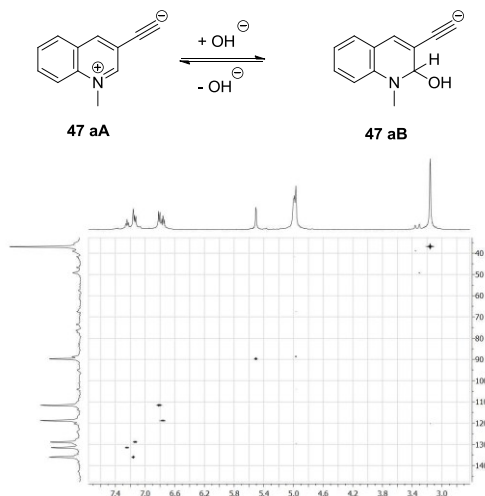


Abb. 52. Bildung und HSQC-Spektrum für **47aB**.

DFT-Berechnungen belegten die zu **48a** erhaltenen spektroskopischen Ergebnisse: der Pyridiniumring ist verzerrt und die Dreifachbindung ist mit 126.3 pm eher eine Doppelbindung. (Abb. 53) Aber dank des annelierten Benzolrings sind **47aA** / **47aB** stabiler im Vergleich zu **48a**, sodass sie mittels NMR bei Raumtemperatur beobachtet werden konnten.

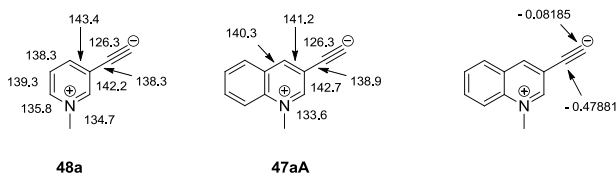


Abb. 53. Bindungslängen in pm für **48a** (rechts), Bindungslängen in pm (mitte) und Ladungsverteilung (rechts) in **47aA**.

Weiterhin zeigten DFT-Berechnungen, dass **47aA** durch drei mesomere Strukturen beschrieben werden muss. (Abb. 54) Größere Verschiebungen ins Hochfeld der C2-H und C4-H-Protonen können als Indiz für die Korrektheit der Strukturen **47aA-A** und **47aA-B** gewertet werden, in

denen die negative Ladung auf C2 bzw. C4 des Chinoliniumrings in den mesomeren Strukturen zu lokalisieren ist.

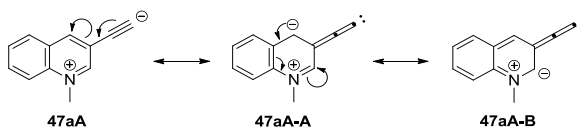


Abb. 54. Mögliche Resonanzstrukturen **47aA** laut DFT-Berechnungen.

Erwartungsgemäß fand im Fall der Verbindung **47aA** in einem protischen Lösungsmittel wie Methanol vorrangig eine Deprotonierung und kein H/D-Austausch statt. Ein H/D Austausch wurde nach mehreren Tagen in dieser Probe festgestellt. Laut DFT-Berechnungen gibt es auch einen anderen Weg für die Deprotonierung von **45a** durch die Abspaltung des Protons im 2-Position des Chinoliniumrings in **45a**. (Abb.55)

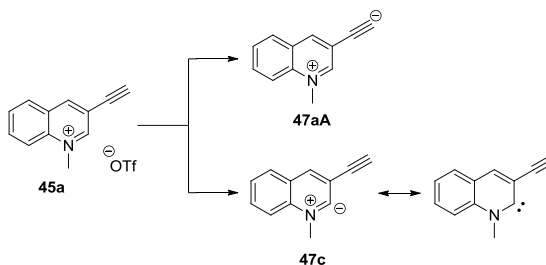


Abb. 55. Kinetischer (*oben*) und thermodynamischer (*unten*) Weg für Deprotonierung von **45a**.

Dies ergibt das Carben **47c**. Die Deprotonierung zu diesem Carben im Vakuum ist ca. 60 kJ/mol günstiger im Vergleich zur Deprotonierung zum Betain. Die Deprotonierung zum Carben ist ein thermodynamischer Weg, welcher wegen der geringen Stabilität des Carbens nur bei tiefen Temperaturen stattfinden kann. Trotz mehrerer Versuche war es unmöglich **47c** abzufangen. Ein Grund dafür wäre, dass der Chinoliniumring nach der Deprotonierung zu Carben nicht mehr aromatisch ist. Das kann ein großes Problem auf dem Weg zu **47c** sein, da ein solches Carben offensichtlich wenig stabil wäre. Im Gegensatz dazu ist die Deprotonierung zu Betain ein kinetisch erlaubter Prozess.

Um ein ähnliches, mit **47c** verwandtes Carben herzustellen, wurde deshalb als Modellverbindung das Salz **50** durch die Sonogashira-Hagihara Reaktion von 3-Bromchinolin mit Phenylacetylen und anschließendes Alkylierung mit Dimethylsulfat hergestellt. (Abb. 56)

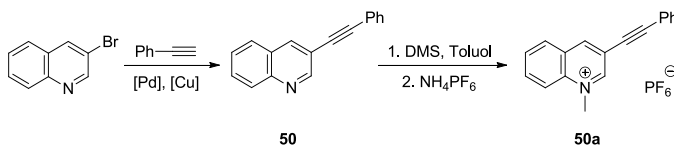


Abb. 56. Die Darstellung des Salzes **50a**.

Als nächstes wurde versucht das Salz **50a** zu deprotonieren, was zu einem zu **47c** analogen Carben führen sollte. (Abb. 57)

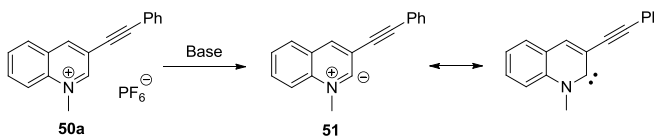


Abb. 57. Die Deprotonierung von Salz **44a**.

Als erstes wurde **50a** in Methanol gelöst und mit NaOH versetzt. ESI-MS Spektrometrie zeigte den gewünschten Peak bei $m/z = 266.1$ (100), welcher dem **51** + Na^+ entspricht. (Abb. 58) Außerdem gab es erwartungsgemäß auch einen **51** + H^+ Peak mit $m/z = 244.1$ (15).

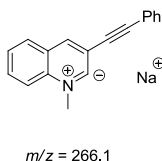


Abb. 58. Mittels ESI-MS detektiertes Addukt von **51**.

Danach wurde der Vorgang in Methanol- d_4 wiederholt und mittels NMR beobachtet. In diesem Fall fand eine elektrophile Addition an den Chinoliniumring statt, sodass sich der Alkohol **52** bildete. (Abb. 59)

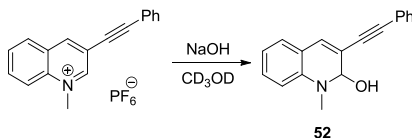


Abb. 59. Umsetzung **50a** mit Natriumhydroxid in Methanol.

Bei der Reaktion mit *n*-Butyllithium in abs. Acetonitril bei -40 °C konnte auch kein gewünschtes Produkt nachgewiesen werden. Das gleiche Ergebnis wurde auch in der Anwesenheit von Schwefel oder Benzaldehyd beobachtet. Die Deprotonierung in abs. THF bei -90 °C mit *n*-Butyllithium lieferte auch kein Carben **51**. Der Versuch, das Salz **50a** in siedendem Toluol mit Kalium-*tert*-butanolat in Anwesenheit von Schwefel abzufangen, führte zu einem unerwarteten Produkt **52a** ($m/z = 260.1077$). Der Reaktionsablauf kann anhand des in Abb. 60 gezeigten Mechanismus erklärt werden. Das *tert*-Butylanion greift 2-Position des Chinoliniumringes an, was ein Zwischenprodukt **50b** liefert. Das Intermediat **50b** wird mit Schwefel zu **50c** oxidiert, welches anschließend unter *tert*-Butylkation-Abspaltung zum Endprodukt **52a** umgesetzt wird.

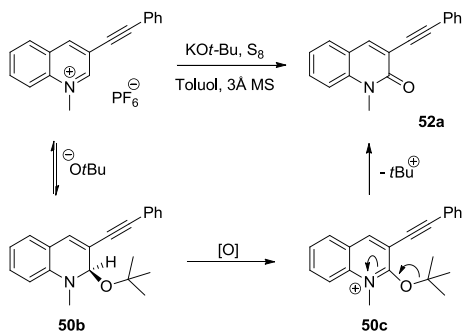


Abb. 60. Verhalten **52a** in basischem Milieu.

2.2 σ -Alkynylmetallkomplexe

Aus den bereits beschriebenen Verbindungen **47a**, **47b**, **48a** und **48b** sollte versucht werden Metallacetylide darzustellen. Da lange bekannt ist, dass terminale Acetylene sehr gerne mit

Kupfer(I) und Silber(I) entsprechende Acetylide bilden,¹⁰⁹⁻¹¹¹ wurden zunächst ausgewählte Pyridinium- und Chinoliniumsalze mit geeigneten Kupfer(I)- und Silber(I)-Salzen umgesetzt. Dabei konnten mit verschiedenen Cu(I)- und Ag(I)-Salzen in Anwesenheit einer Base (Triethylamin oder wässrige Ammoniaklösung)¹¹⁰ die entsprechenden Pyridinium- σ -alkynylmetallkomplexe **53** und **54** in Ausbeuten bis zu 85% erhalten werden. (Abb. 61)

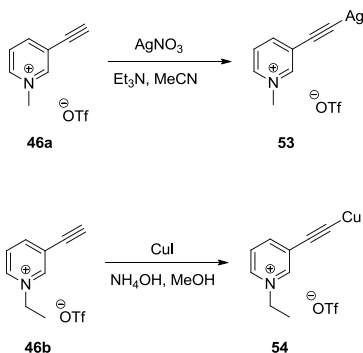


Abb. 61. Darstellung von $r\text{NHC}$ Silber(I)- und Kupfer(I)-Addukten.

Die erhaltenen σ -Alkynylmetallkomplexe (**53** und **54**) konnten nach Beenden der Reaktion durch Filtration und anschließendes Waschen des festen Rohproduktes mit Wasser, Ethanol und Aceton in sehr hoher Reinheit gewonnen werden. Bei der Reaktion mit Silbernitrat entstand ein orange-braunes Pulver **53**, welches in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich war, so dass eine NMR-spektroskopische Charakterisierung unmöglich war. Der Austausch eines Protons gegen ein schweres Silberkation ließ sich im IR-Spektrum durch die Verschiebung der entsprechenden $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbande von 2115 cm^{-1} im Salz bis 2051 cm^{-1} im Silberkomplex beobachten. (Abb. 62) Dies ist eine charakteristische Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande in Metallacetylid, die bei solchen Reaktionen auftritt. Auffällig war ebenfalls die Verkleinerung der Intensität dieser Bande im IR-Spektrum des Adduktes **53**.

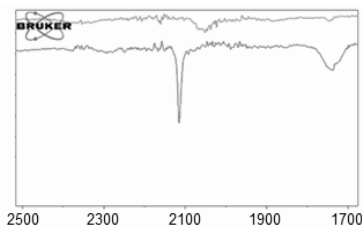


Abb. 62. IR-Spektren von **46a** (unten) und **53** (oben).

Ein weiteres Acetylid (**54**) wurde bei der Reaktion von **46b** mit Kupferiodid in Anwesenheit von wässriger Ammoniaklösung hergestellt. **54** ist ein dunkel-roter Feststoff, der sich dank guter Löslichkeit durch NMR-Messungen identifizieren ließ. Wie erwartet zeigte das ^1H -NMR-Spektrum von **54** im Vergleich mit **46b** die Abwesenheit des acetylenischen Protons. (Abb. 63) Außerdem waren kleine Verschiebungen ins Hochfeld im Aromatenbereich zu erkennen.

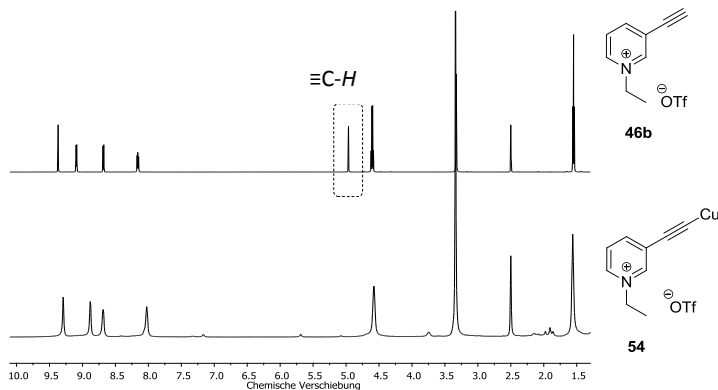


Abb. 63. ^1H -NMR-Spektrum von **54** (unten) und **46b** (oben) in $\text{DMSO-}d_6$.

Bei der Betrachtung der ^{13}C -NMR-Spektren von **54** und **46b** fielen schon größere Änderungen auf. (Abb. 64) Es existierte ein gravierender Unterschied zwischen den Signalen der beiden acetylenischen Kohlenstoffatome: Im Salz liegen selbige bei $\delta = 88.4$ und 76.9 ppm; im Addukt erscheinen die entsprechenden Signale bei $\delta = 117.1$ und 113.6 ppm.

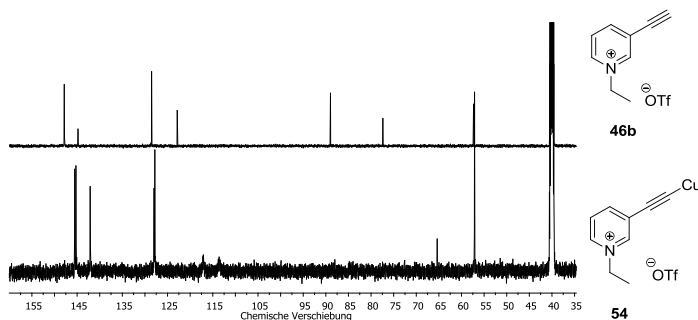


Abb. 64. ^{13}C -NMR-Spektren von **54** (*unten*) und **46b** (*oben*) in $\text{DMSO-}d_6$.

In seiner Arbeit zeigte Wiechmann, dass ein ähnliches Bild bei Sydnonen zu beobachten ist.¹¹² (Abb. 65)

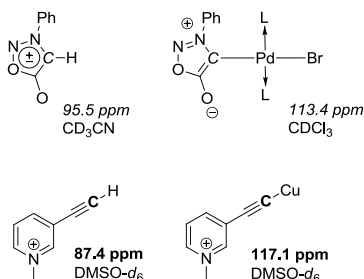


Abb. 65. Vergleich zwischen den chemischen Verschiebungen von Phenylsydnon und dem entsprechenden Palladium(II)komplex (*oben*) und denen von **46a** und **54**; $\text{L} = \text{PPh}_3$.

Die Verbindungen **53** und **54** können als Addukte der verlängerten Carbene mit Übergangsmetallen betrachtet werden. Außerdem wurde in IR-Spektren eine starke Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsbande hin zu kurzen Wellenzahlen von ca. 90 cm^{-1} beobachtet. Interessanterweise befindet sich die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsbande von **54** bei 2023 cm^{-1} in der Nähe des Schwingungsbereiches des CCC-Bandes von Allenylidenen.¹¹³⁻¹¹⁵ Eine solche Verschiebung hin zu kleineren Wellenzahlen ist charakteristisch für π -donorsubstituierte Komplexe. (Abb. 66)

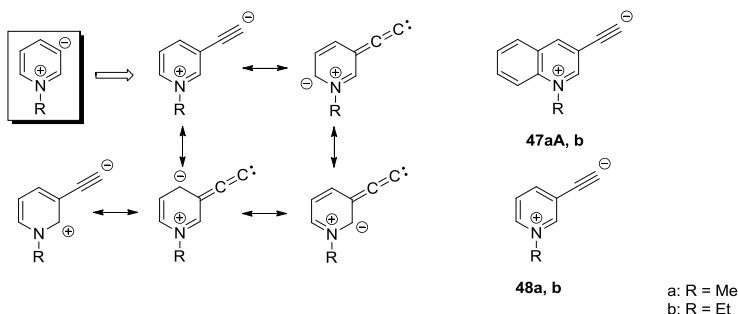


Abb. 66. 47a, b und 48a, b als verlängerte mesoionische Carbene.

Weiterhin ist bekannt, dass organische Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe gängige Ausgangsverbindungen für die Transmetallierungen sind.¹¹⁶⁻¹¹⁹ Bei weiteren Versuchen mit verschiedenen Palladium(0)-, Palladium(II)- und Rhodium(I)-Komplexen konnte festgestellt werden, dass **53** und **54** für diese Reaktionen nicht geeignet waren.

Im Fall der Umsetzung von 3-Ethynylchinolin mit Silbernitrat wurde (Chinolin-3-yl-ethynyl)silber (**55**) als graues Pulver mit einer Ausbeute von 97% isoliert. Wegen schlechter Löslichkeit konnte die Struktur von **55** ausschließlich mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse nachgewiesen werden. Eine nachfolgende Alkylierung mit Meerweins Reagenz lieferte den entsprechenden Ag(I)-Betainkomplex **55a** ebenfalls durch Filtration und Waschen der Rohprodukte mit Ethanol, Wasser und Aceton. Durch diese Reaktion wurde **55a** mit einer Ausbeute 60% synthetisiert. (Abb. 67)

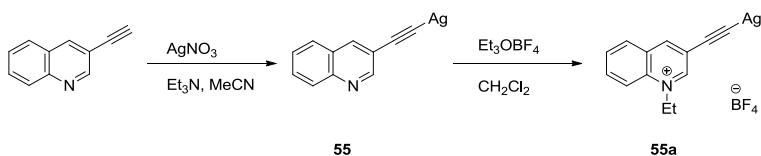


Abb. 67. Synthese des Salzes **55a** aus dem entsprechenden Acetylid.

Die Verbindung **55a** ist ein dunkel-brauner Feststoff mit sehr geringer Löslichkeit in gängigen NMR Lösungsmitteln, sodass das Produkt sich nur durch IR-Spektroskopie identifizieren ließ.

Im IR-Spektrum von **55a** ist keine $\equiv\text{C-H}$ Schwingungsbande erkennbar, die im Salz **45b** bei 3276 cm^{-1} als ein starkes Signal erscheint. Ferner erscheint ein neues breites Signal bei 2027 cm^{-1} , welches zu der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung gehört.

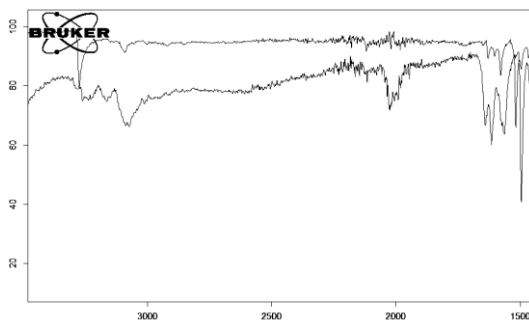


Abb. 68. ATR-IR-Spektren von **45b** (*oben*) und **55a** (*unten*).

Die aufgenommenen IR-Spektren zeigten ebenfalls die typische Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsbande im Vergleich mit (Chinolin-3-yl-ethinyl)silber (**55**). So wurde die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsbande nach der Herstellung die kationische Struktur **55a** aus dem entsprechenden Silber(I)acetylid zu kurzen Wellenzahlen für 26 cm^{-1} verschoben. (Abb. 68) Nach der erfolgreichen Umsetzung von 3-Ethynylchinolinium- und 3-Ethynylpyridiniumsalzen zu Silber(I)- und Kupfer(I)-Komplexen wurde ebenfalls untersucht, ob die entsprechenden Komplexe in Anwesenheit von Palladiumverbindungen dargestellt werden können. Dabei konnte bei der Reaktion von 3-Ethynylchinolin (**44c**) mit Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)dichlorid in Diethylamin in Anwesenheit von Kupferiodid lediglich das Bis(triphenylphosphin)-bis(chinolin-3-yl-ethinyl)palladium(II) (**56**) in guten Ausbeuten isoliert werden. In Analogie zu Alkylierungsreaktionen mit Methyltriflat und Meerweinreagenz wurde das Acetylid **56** ebenfalls mit verschiedenen Alkylierungsreagenzien umgesetzt. Bei diesen Reaktionen kamen unter anderem Methyljodid und Dimethylsulfat zum Einsatz. Aufgrund ihrer geringen Nukleophilie stellten sich diese Alkylierungsmittel jedoch als nicht geeignet heraus. Die Umsetzung gelang nur mit Methyltriflat in absolutem Dichlormethan bei tiefen Temperaturen in einer sehr guten Ausbeute von 86%. (Abb. 69)

Bis(triphenylphosphin)bis((1-methylchinolinium-3-yl)ethinyl)palladium(II) hexafluorophosphat

(**56a**) ist ein hell braunes Pulver mit guter Löslichkeit in halogenierten (Dichlormethan, Chloroform) und polaren (Dimethylsulfoxid, Methanol) Lösungsmitteln. Im Festzustand zeigt **56a** sehr hohe Stabilität gegen Sauerstoff und Wasser, aber in der Lösung, z. B. in Methanol oder Chloroform zersetzt sich die Probe bei Raumtemperatur langsam.

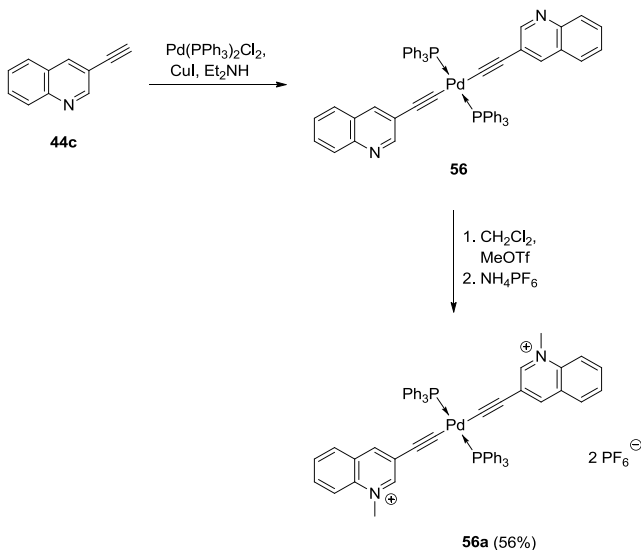


Abb. 69. Synthese von Palladiumdiacetylid **56a**.

Die Struktur von **56a** wurde unter anderem durch NMR-Spektren bestätigt. Im ^1H -NMR-Spektrum ist, im Vergleich zu **55a**, eine starke Verschiebung der Protonen des Chinoliniumrings ins Hochfeld erkennbar. Diese Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen **56a** und **45a** ähnelten den Änderungen zwischen **45a** und **47a**, obwohl der Versuch mit **47a** in Methanol- d_4 durchgeführt wurde. So liegt bei **47a** das Singulett des C2-H-Atoms bei $\delta = 7.96$ ppm (9.78 ppm in **45a**), das C4-H-Atom gibt einen weiteren Peak bei $\delta = 8.34$ ppm (9.46 ppm in **45a**). (Abb. 70) Die *N*-Methylgruppe ließ sich als ein Singulett bei $\delta = 4.44$ ppm erkennen.

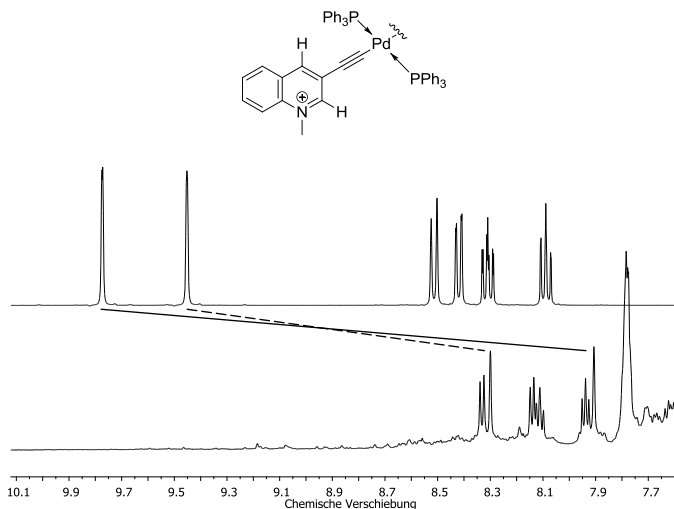


Abb. 70. Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Salz **45a** (*oben*) und **56a** (*unten*).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt im Vergleich mit **45a** ebenfalls die charakteristische Verschiebung der Signale des Chinoliniumrings ins Hochfeld. Das Signal des Kohlenstoffatoms der 2. Position in **56a** liegt bei $\delta = 150.9$ ppm, wobei es im Salz bei $\delta = 152.3$ ppm erscheint. Das Signal des Kohlenstoffatoms der 4. Position ist von $\delta = 148.9$ ppm im Salz bis $\delta = 145.0$ ppm in **56a** verschoben. Das β -Kohlenstoffatom der Dreifachbindung gibt ein Signal bei $\delta = 108.1$ ppm. Trotz vielfältiger Versuche in $\text{DMSO-}d_6$, $\text{MeOH-}d_4$ und CD_3CN war es unmöglich das α -Kohlenstoffatom der Dreifachbindung mittels NMR zu beobachten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **56a** gibt es ein Singulett des Phosphoratoms der Triphenylphosphingruppen bei $\delta = 25.9$ ppm, was einen Nachweis für eine *trans*-Geometrie des hergestellten Palladium-Komplexes **56a** darstellt. Bei $\delta = -144.5$ ppm befindet sich ein Septett der Hexafluorophosphat-Anionen.

Das IR-Spektrum zeigt die Abwesenheit des terminalen acetylenischen Protons. Auch fiel eine Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande von 2121 cm^{-1} im Salz **45a** hin zu 2105 cm^{-1} in **56a** auf. Im Vergleich mit **50** ist diese Differenz nicht so groß (2114 cm^{-1} in **50** und 2105 cm^{-1} in **56a**). Ferner wurde versucht, Palladium(II)-Komplexe aus den CCMBs **47a** und **46a** herzustellen. Es ist literaturbekannt, dass solche Verbindungen aus den entsprechenden Bromacetylenen bei der

Verwendung von Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium(0) synthetisiert werden können.¹²⁰ Demnach werden Palladiummonoacetylide aus 3-(Bromethinyl)chinolin bzw 3-(Bromethinyl)-pyridin und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) hergestellt. (Abb. 71) **57** und **58** wurden nach der säulenchromatographischen Reinigung als blass gelber und orange-farbener Feststoff isoliert.

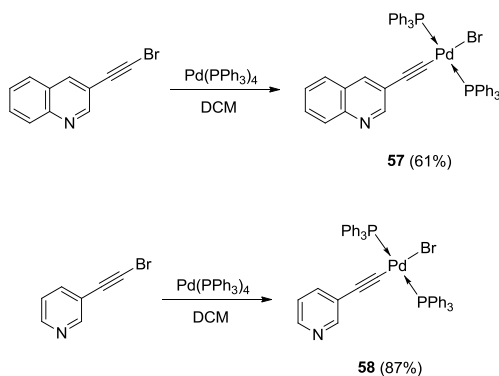


Abb. 71. Synthese von Palladium(0)monoacetyliden **57** und **58**.

Die Triplets der Dreifachbindung von **58** erscheinen bei $\delta = 105.0$ ppm für das α -Kohlenstoff und bei $\delta = 107.1$ ppm für das β -Kohlenstoffatom. Für **57** befinden sich die entsprechenden Triplets bei $\delta = 105.0$ ppm und 107.9 ppm. Für beide Komplexe erscheint im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 24.2$ ppm, was für eine quadratisch-planare Umgebung des Palladiumatoms über eine *trans*-Geometrie der Triphenylphosphingruppen in beiden Komplexen spricht. Die IR-Spektren zeigen die Anwesenheit der Absorption des $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsbandes bei 2114 cm^{-1} für beide Acetylide, was den Werten aus der Literatur entspricht.¹²⁰⁻¹²² DFT-Berechnungen geben einen weiteren Nachweis für die *trans*-Produkte, da laut Berechnungen *cis*-**57** und *cis*-**58** deutlich instabiler sind; *trans*-**57** benötigt ca. 49 kJ/mol im Vakuum, um in das entsprechende *cis*-Isomer über zu gehen.

Weiterhin konnten **57** und **58** bei tiefen Temperaturen mittels Methyltriflat (1.2 Äq.) alkyliert werden. So wurden **57a** und **58a** erhalten. (Abb. 72)

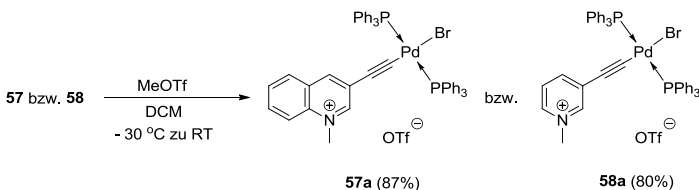


Abb. 72. Die Darstellung von **57a** und **58a**.

Das Produkt der Alkylierung ist leicht zu erkennen. Auf dem IR-Spektrum erscheinen die charakteristischen Schwingungsbanden des Triflatanions zwischen 1028 und 1029 cm^{-1} und zwischen 1256 und 1258 cm^{-1} . Auch befinden sich zwischen 3050 cm^{-1} und 3052 cm^{-1} die C-H Schwingungsbanden der *N*-Methylgruppe. Weiterhin sind Signale der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsbande im Vergleich mit **57a** und **58a** leicht verschoben: 2110 cm^{-1} für **57a** und 2120 cm^{-1} für **58a**. Innerhalb der ^1H -NMR-Spektren kann die Identität der hergestellten Palladium-Komplexe **57a** und **58a** leicht geprüft werden. Die Signale der *N*-Methylgruppen befinden sich jeweils zwischen $\delta = 4.13\text{ ppm}$ (**58a**) und 4.44 ppm (**57a**) in $\text{DMSO-}d_6$. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen **45a**, **46a** und **57a**, **58a** sind jedoch auffällig, was aufgrund der Teilnahme von Palladium an einer π -Konjugation erklärt werden konnte. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigten ebenfalls die charakteristischen Signale der *N*-Methylgruppen, so erscheint für **57a** das Signal bei $\delta = 45.6\text{ ppm}$. Im Vergleich zu dem ^{13}C -NMR-Spektren von **57** und **58** erschienen in den Kohlenstoffspektren der alkylierten Komplexe nicht alle Signale. Die Signale der Dreifachbindung konnten nicht mittels ^{13}C -, DEPT- oder DEPT-Q-Technik gefunden werden. Sogar mittels 2D-NMR Spektroskopie können keine Kohlenstoffatome der Dreifachbindung detektiert werden. Diese Ergebnisse für Palladium(II)-Komplexe **57a** und **58a** entsprechen einigen, bereits publizierten, Beispielen.^{120,121} Außerdem können neue Komplexe unter dem Licht und in einer Sauerstoffatmosphäre für Monate ohne die Zersetzung aufbewahrt werden.

2.3 Neue verlängerte kreuzkonjugierte mesomere Betaine

2.3.1 Zielsetzung und Synthese

Nach der Arbeit mit **45** - **48a**, **b**, **54**, **55a** und **56a** stellte sich die Frage nach einem Betain mit einem größeren gemeinsamen π -Elektronen-System. Aus diesem Grunde sollten neue Betaine auf Basis des Chinolinium-3-carboxylats synthetisiert werden. (Abb. 73) Das Chinolinium-3-carboxylat (**I**) ist ein typisches Beispiel für kreuz-konjugierte mesomere Betaine (CCMB, **II**). Die charakteristische Art des Dipols für CCMBs (**II**) kann bei der Betrachtung der Resonanzformen gesehen werden. Der Chinoliniumring ist mit dem anionischen Teil durch eine sogenannte „*union*“-Bond (**III**) verbunden, sodass die Ladungen in getrennten Teilen des Moleküls delokalisiert sind. (**IV**) Der charakteristische Dipoltyp der CCMB **I** kann aus den Resonanzstrukturen seziert werden. (**V**) Außerdem kann das Chinolinium-3-carboxylat als ein Addukt des Kohlenstoffdioxids mit einem *r*NHC betrachtet werden. (**VI**)

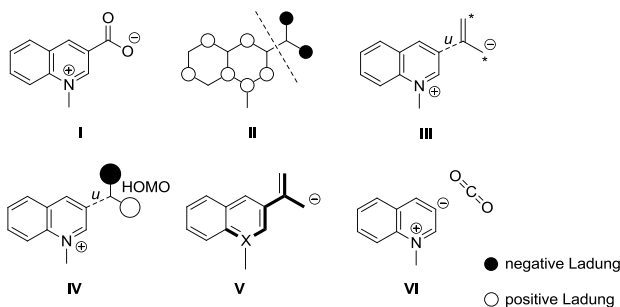


Abb. 73. Das Chinolinium-3-carboxylat (**I**) als CCMB.

So wurden neue Betaine mit der allgemeinen Struktur **IX** dargestellt. (Abb. 74) Laut der Definition für CCMBs bleibt der Konjugationstyp nach der Insertion der konjugierten Einheit **VIII** in die Originalstruktur **VII** unverändert. Außerdem bleiben die Ladungen in verschiedenen Teilen des gemeinsamen π -Elektronen-Systems des Moleküls delokalisiert. (Abb. 74) Als konjugierte Einheit wurden Ethinylaromaten gewählt. Ein weiterer Grund hierfür ist, dass die Konjugationsmöglichkeiten der Dreifachbindung von großem Interesse sind.¹²³⁻¹²⁵

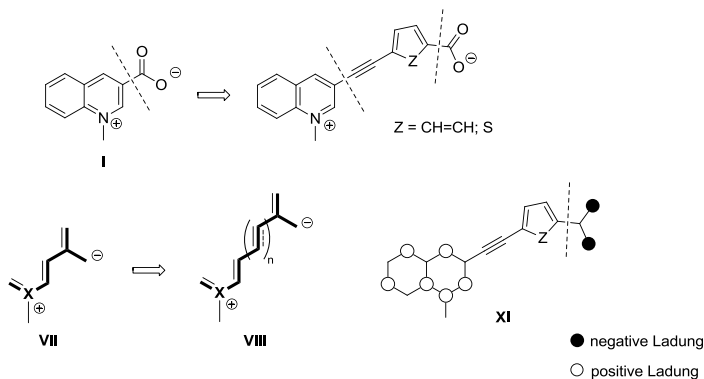


Abb. 74. Einführung der konjugierten Einheit in CCMB I.

Die Synthese der Zielstrukturen konnte unterschiedlich angegangen werden: entweder aus 3-Halogenchinolinderivat und Ethinylbenzoaten (z. B. 4-Ethinyl-benzoesäuremethylester), oder aus 3-Ethinylchinolin und Brombenzoaten (z. B. 4-Brombenzoesäuremethylester). Um diese beiden Wege zu vergleichen, wurde zuerst das Acetylderivat **59** unter klassischen Sonogashira-Hagihara-Bedingungen dargestellt. (Abb. 75)

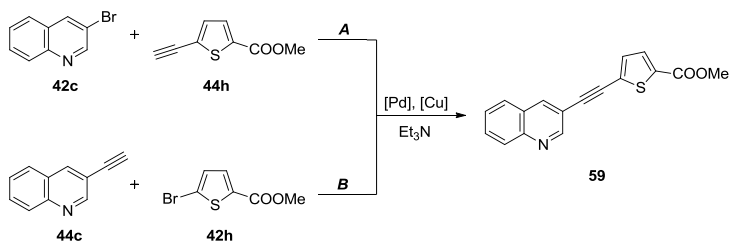


Abb. 75. Die Synthese des Acetylderivates **59**.

Nach der Reaktion von 5-Ethinylthiophen-2-carbonsäuremethylester (**44h**) mit 3-Bromchinolin (**42c**; Methode **A**) wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 47% isoliert. Unter denselben Bedingungen ausgehend von 3-Ethinylchinolin (**44c**) mit 5-Bromthiophen-2-carbonsäuremethylester (**42h**; Methode **B**), wurde das Produkt mit einer Ausbeute 90% erhalten.

Dementsprechend kam Methode **B** zum Einsatz, um die anderen Acetylderivate herzustellen. So ließ sich eine Reihe von Acetylenen synthetisieren. (Abb. 76)

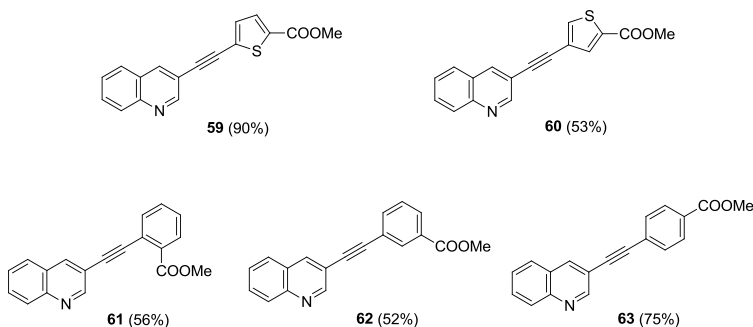


Abb. 76. Neue Acetylene.

Der nächste Schritt bei der Synthese von neuen Betainen war die Alkylierung des Chinolinrestes der dargestellten Acetylene. Die Alkylierung der Ester **59** – **63** zu den entsprechenden Salzen wurde mittels Dimethylsulfat in *p*-Xylol mit Nitrobenzol als Additiv unter Rückfluss durchgeführt. Die Alkylierung lieferte die entsprechenden Salze als leicht braune oder braune Feststoffe mit sehr guten bis exzellenten Ausbeuten durch Filtration und Waschen der Rohprodukte mit Ethanol, Wasser und Aceton. Außerdem wurden andere Alkylierungsreagenzien getestet. Die Reaktion mit Methyltriflat lief in absolutem Dichlormethan problemlos, weshalb die Salze nach 5 – 6 Stunden in sehr guten Ausbeuten isoliert werden konnten. Unter chemischen Gesichtspunkten ist die Alkylierung mit Methyltriflat passend, aber der Preis des Methyltriflats macht diese Variante unakzeptabel: 50 Gramm Methyltriflat kosten 183.50 € (Sigma-Aldrich); 500 mL Dimethylsulfat kosten dagegen nur 38.00 € (Sigma-Aldrich). Die Alkylierung mit Methyljodid in Aceton / Methanol / Acetonitril gab leider nur geringe Ausbeuten (< 30%); die Dauer der Reaktion betrug bis zu 72 Stunden. Außerdem mussten die Salze nach dieser Alkylierung aufwändig gereinigt werden. Aus den oben genannten Beispielen folgt, dass die Umsetzung **59** - **63** mit Dimethylsulfat die beste Option war.

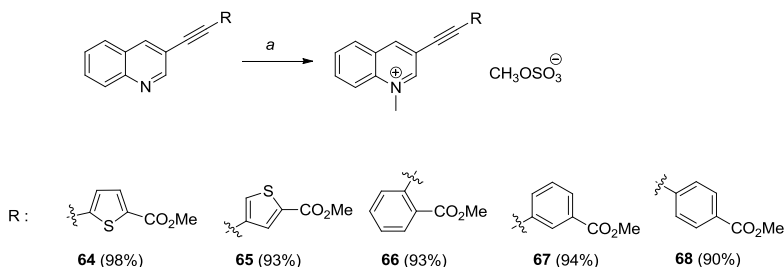


Abb. 77. Alkylierung der Acetylene: a) Dimethylsulfat, *p*-Xylol, Nitrobenzol, Rückfluss.

Die Alkylierung lieferte die Salze nach kurzer Zeit (binnen 2 Stunden) in sehr guten bis exzellenten Ausbeuten (90 – 98%). (Abb. 77) Interessanterweise können die Produkte bei der Alkylierung ohne Nitrobenzol in etwas geringeren Ausbeuten (50 – 80%) isoliert werden. Alle Salze waren recht hygroskopisch und konnten lediglich nach 2 – 3 Stunden bei 110 °C im Vakuum von Kristallwasser befreit werden.

Der letzte Schritt auf dem Weg zu den gewünschten Derivaten war die Verseifung der Estergruppe der Salze. In seiner Doktorarbeit ist es Dräger gelungen, eine säurekatalysierte Hydrolyse von methylierten Pyrazolium-3-carboxylaten mit guten Ausbeuten durchzuführen. Bei der Hydrolyse der Salze **64** - **68** in konzentrierter oder halbkonzentrierter Schwefelsäure konnte kein gewünschtes Produkt nachgewiesen werden. Weiterhin konnte auch keine Ausgangsverbindung aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen werden. Zunächst wurden andere Säuren (Salzsäure, Tetrafluorborsäure, Orthophosphorsäure) in unterschiedlichen Konzentrationen für diese Zwecke getestet. Trotz mehrerer Versuche konnte kein Produkt aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Unter diesen Bedingungen ist es sehr wahrscheinlich, dass eine elektrophile Addition des Protons an der Dreifachbindung erfolgte, was zu mehreren Nebenreaktionen und nachfolgender Zersetzung des Ausgangsstoffes führte. Die Darstellung der Betaine gelang aber unter basischen Bedingungen. Die erfolgreiche Umsetzung zu den Betainen wurde mit großem Überschuss an Natriumhydroxid (10 Äq.) in einem Methanol-Wasser Gemisch bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei der Verwendung 1 – 5 Äquivalenten der Base trat keine Reaktion ein. Eine Erhöhung der Temperatur oder die Verwendung von Kaliumhydroxid führten zur Zersetzung der Produkte. Bei der Hydrolyse in einem Ethanol-Wasser Gemisch wurden nur Produkte der Umesterung isoliert. Dementsprechend

wurden die Salze **64** – **68** mit Natriumhydroxid in einer methanolischen Lösung umgesetzt. Nach der Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf pH = 3-5 angesäuert, um ein Kristallisieren der Verbindungen zu ermöglichen. Das ergab die Säuren **69** – **72** als gut aufzuarbeitende Verbindungen, welche die Betaine **73**, **74**, **76**, **77** nach der Reaktion mit Triethylamin lieferten. (Abb. 78)

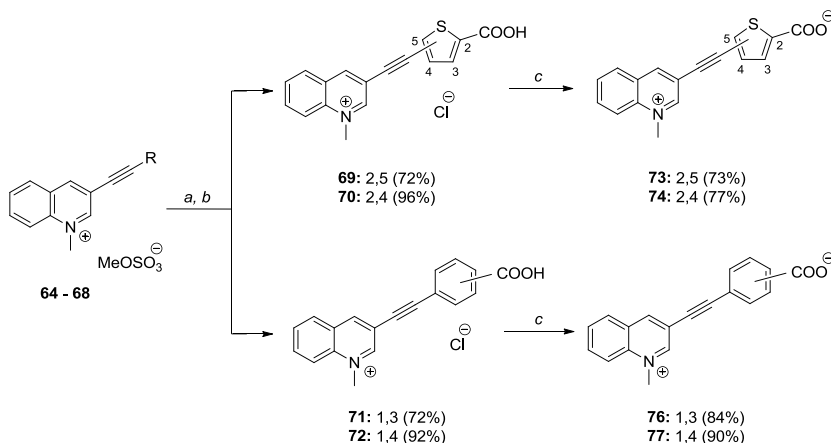


Abb. 78. Die Synthese der Betaine **73**, **74**, **76**, **77**: a) NaOH, MeOH - H₂O; b) HCl, H₂O, pH = 3 – 5; c) Et₃N.

Die Säuren **69** - **72** wurden als gelbe oder braune Feststoffe isoliert. Das Signal des sauren Protons von **69** konnte bei $\delta = 13.62$ ppm (DMSO-*d*₆) detektiert werden. Für die Säure **70** kann das entsprechende Signal bei $\delta = 13.55$ ppm in DMSO-*d*₆ beobachtet werden. Für die Säure mit dem Benzolkern sind diese Signale etwas ins Hochfeld verschoben: $\delta = 13.39$ ppm (DMSO-*d*₆) für **71** und $\delta = 13.31$ ppm (DMSO-*d*₆) für **72**. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen **69** – **72** und **73**, **74**, **76**, **77** waren sehr klein ($\Delta\delta = 0.07 - 0.15$ ppm). Um diese Verschiebungsänderungen besser abschätzen zu können, wurde eine Blindprobe mit 4-Methylbenzoesäure (**78**) und Protonenschwamm (1,8-Bis(*N,N*-dimethylamino)-naphthalin) durchgeführt. In diesem Fall wurde ebenfalls eine sehr kleine Verschiebung (weniger als 0.01 ppm) der aromatischen Protonen der 4-Methylbenzoesäure (**78**) ins Hochfeld beobachtet. (Abb. 79)

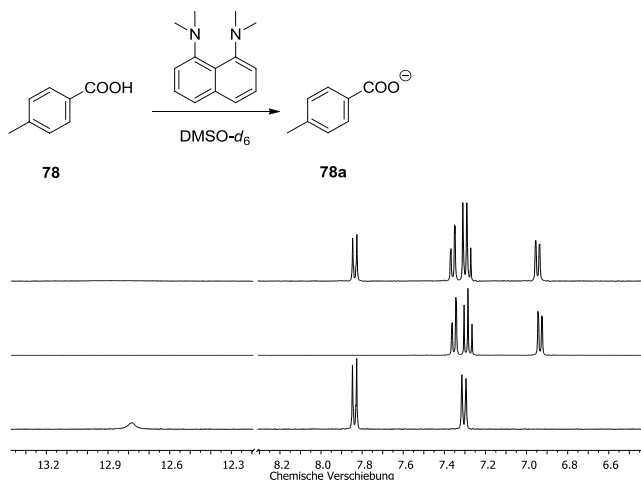


Abb. 79. Die Blindprobe mit 4-Methylbenzoesäure (**78**) und Protonenschwamm und die ¹H-NMR-Spektren von **78** (unten), Protonenschwamm (Mitte) und *in situ* **78a** (oben).

Die Hydrolyse von 3-[(2-(Methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl]-1-methylchinolinium-methylsulfat (**66**) lieferte überraschend vor der Rücktitration mit Triethylamin einen dunkelroten Feststoff, während alle anderen Substitutionsmuster gelbe Verbindungen ergaben. Alle spektroskopischen Daten standen auf den ersten Blick im Einklang mit Struktur **75**, da es im ¹H-NMR-Spektrum in trockenem DMSO-*d*₆ kein entsprechendes Signal für das Proton einer Carbonsäurefunktion gab. (Abb. 80) Im Einklang damit verursachte die Zugabe von Base (Natriumhydroxid bzw. Triethylamin) keine Änderungen im NMR-Spektrum. Das heißt, dass das Produkt kein abspaltbares Proton enthält.

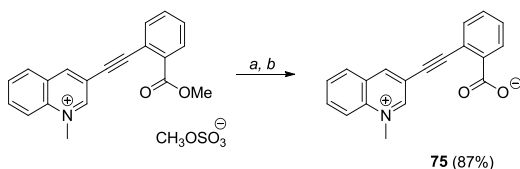


Abb. 80. Die Synthese des Betains **75**: a) NaOH, MeOH-H₂O; b) HCl, H₂O, pH = 3 – 5.

Die chemischen Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren des erhaltenen Produktes unterschieden sich von denen der protonierten Spezies **73**, **74**, **76**, **77**. So sind die Signale der Protonen in den 2.- und 4.-Positionen des Chinoliniumrings im Vergleich zu **66** um 0.64 ppm bzw. 0.27 ppm ins Tieffeld verschoben. Im Gegensatz dazu waren die entsprechenden Signale von **73**, **74**, **76**, **77** hochfeldverschoben. Die Signale der Protonen des Benzolrings des erhaltenen Produktes waren relativ stark ins Hochfeld verschoben. Ein weiteres Phänomen war die chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms der Carboxylatgruppe, das entsprechende Signal erscheint bei 189.4 ppm, wohingegen bei **73**, **74**, **76**, **77** die entsprechenden Signale zwischen 162.8 – 169.5 ppm beobachtet wurden. Das ATR-IR Spektrum des Produktes zeigte kein Signal für die Dreifachbindung, die bei **73**, **74**, **76**, **77** ein Signal mit mittlerer Intensität zwischen 2183 und 2225 cm^{-1} gab. Eine DFT-Berechnung des Moleküls wurde zur Erklärung dieses Sachverhaltens durchgeführt (s. unten). Ferner geben die Spektren keine Hinweise auf eventuelle Ringschlüsse zu Cumarin- (**79**) oder Oxoisochromenderivaten (**80**). (Abb. 81)

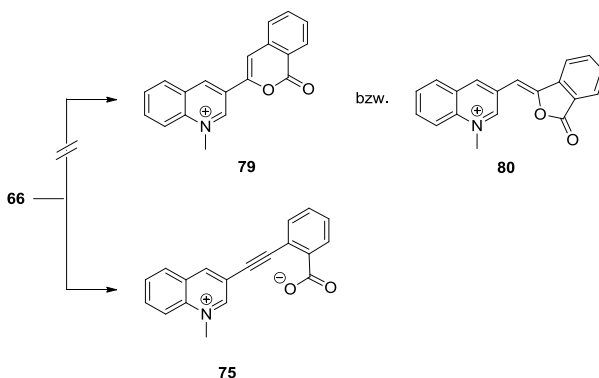
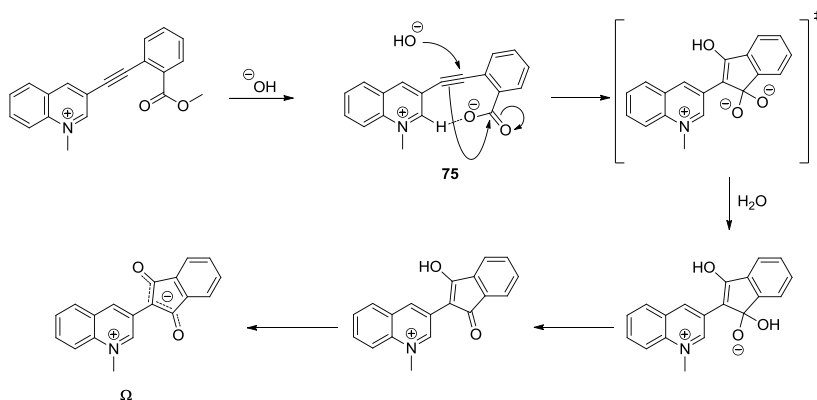


Abb. 81. Mögliche Produkte bei der Hydrolyse von **66**.

Nach Einreichen dieser Arbeit und vor Erteilung der Druckerlaubnis fand S. Batsyts durch eine Röntgenstrukturanalyse heraus, dass das Produkt die Struktur **Ω** (CMB) hat. Betain **75** wird als Zwischenstufe durchlaufen.



Schema 1. Mechanismus der Darstellung von **Ω** .

Bei der Protonierung von **Ω** in DMSO mit gasförmigem HCl fielen große Änderungen auf. 2-H und 4-H des Chinoliniums wurden um 0.73 ppm bzw. 0.17 ppm ins Tieffeld verschoben, außerdem änderte sich die Farbe der Lösung von tief rot zu blass gelb. Das ganze Bild des ^1H -NMR-Spektrums sah nach dem Versetzen mit HCl dem von **72** sehr ähnlich.

Es ist bekannt, dass einige Betaine thermostabil sind. So wurden **Ω** und **76** in einer $\text{DMSO-}d_6$ Lösung von 20 °C bis 130 °C erhitzt und mittels NMR-Spektroskopie beobachtet. (Abb. 82 und 83)

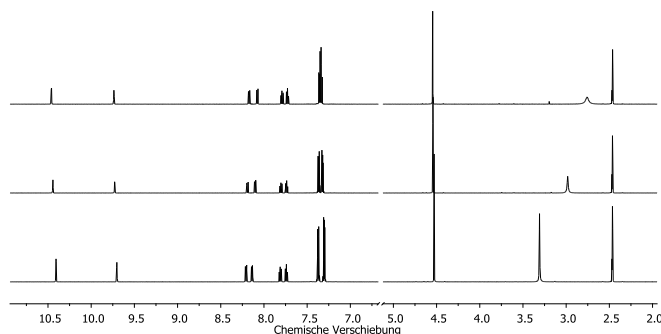


Abb. 82. Das ^1H -NMR-Spektrum von **Ω** bei 25 °C (*unten*), 85 °C (*Mitte*), 130 °C (*oben*).

In beiden Fällen konnten keine Änderungen in den Spektren detektiert werden. Die minimalen Verschiebungsdifferenzen ließen sich mit der Erhöhung der Temperatur erklären. Decarboxylierungen treten, wie für CCMB, aber nicht für die isomeren PCCMB erwartet, nicht auf.

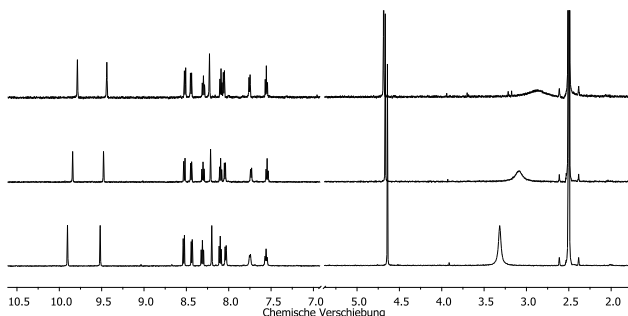


Abb. 83. Das ^1H -NMR-Spektrum von **76** bei 25 °C (*unten*), 70 °C (*Mitte*), 115 °C (*oben*).

2.3.2 DFT-Rechnungen

Zur genaueren Analyse der Eigenschaften der neuen Betaine wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Eine graphische Darstellung von HOMO- und LUMO-Profilen des Betains (**77**) findet sich in Abb. 84. Die Rechnungen von **73** – **77** (Ex. Teil; Kapitel 4.7) bestätigen, dass die hergestellten Betaine (außer **Ω**) zu der Klasse der kreuz-konjugierten mesomeren Betaine (CCMB) gehören. Wie anhand der berechneten Profile ersichtlich ist, befindet sich das höchste besetzte Molekülorbital ausschließlich auf der Carboxylatgruppe, während sich das niedrigste unbesetzte Molekülorbital im Chinoliniumrest konzentriert. Dieses Bild war zu erwarten, da die Carboxylatgruppe mit ihrem freien Elektronpaar den elektronreichen Teil des Moleküls darstellt, wobei der Chinoliniumrest der entsprechende elektronarme Teil des Systems ist. Charakteristisch ist, dass die Verknüpfung über eine Knotenebene des HOMO verläuft. Dies kann man als π -elektronischen Resonanzbruch bezeichnen. Zur Bestätigung dieses Konjugationstyps wurden Fluoreszenzspektren aufgenommen (Kapitel 2.3.3.2). Die Profile von HOMO und LUMO weisen keinen Koeffizienten auf der Dreifachbindung auf. Im Unterschied

zum Betain **77** sind im Acetylen **63** HOMO und LUMO über das ganze Molekül verteilt. (Abb. 84)

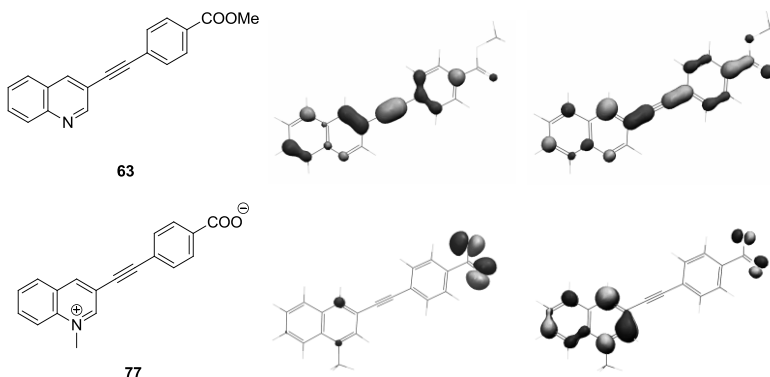


Abb. 84. HOMO (Mitte) und LUMO (rechts) Profile für **63** und **77**.

Die DFT-Rechnungen sagten vorher, dass die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung von **75** nicht linear ist, was ihre Reaktivität erklärt. Zwischen der Dreifachbindung und dem C3-Kohlenstoffatom des Chinoliniumrings soll ein Winkel von 148° vorliegen. Der Grund dafür ist eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der Carboxylatgruppe und dem Wasserstoffatom in der 2.-Position des Chinoliniumrings. Nach der Berechnungen ist diese Brücke 1.685 \AA lang. Das heißt, die Energie dieser Bindung sollte größer als 80 kJ/mol betragen. Der Übergang zu der linearen Form **75b**, die kein lokales energetisches Minimum ist, benötigt mehr als 50 kJ/mol im Vakuum. Daher kann die Wasserstoffbrücke als mittelstark angesehen werden.¹²⁶ Alternativ kann eine ähnliche Wasserstoffbrücke zwischen der Carboxylatgruppe und dem Wasserstoffatom in der 4-Position des Chinoliniumrings **75b** auftreten, in diesem Fall sind mehr als 32 kJ/mol für den Übergang im Vakuum nötig. Der Übergang von **75a** zu **75b** oder **75c** bewirkt eine Veränderung des Dipolmoments auf 4.1 und 4.0 D . (Abb. 85) Ferner konnte die Carben-Struktur **75d** berechnet werden, die um 51 kJ/mol energiereicher ist als **75a**.

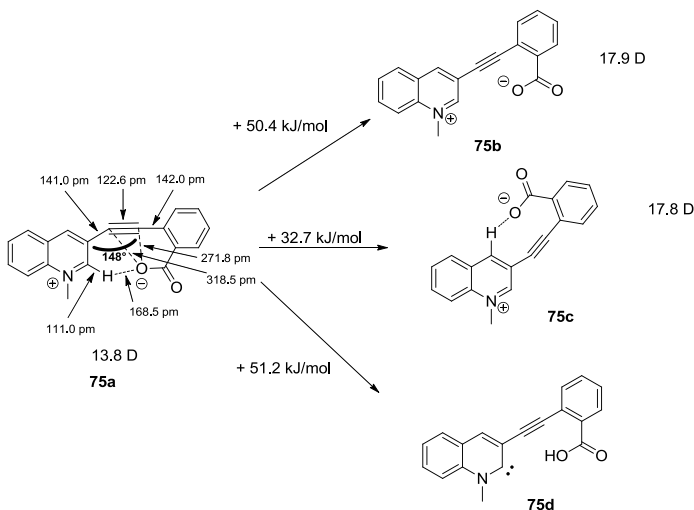


Abb. 85. Berechnete Bindungslängen und Bindungswinkel für **75**.

Die Berechnung der Transformation von **75a** zu **75c** in verschiedenen Lösungsmitteln ergab wesentlich geringere Unterschiede in einigen Solvenzien, z. B. ist die Energiedifferenz zwischen **75a** und **75c** in Methanol nur 4.7 kJ/mol, so dass diese zwei Formen bei Raumtemperatur in einem Gleichgewicht vorliegen können. (Tab.3)

Tab. 3. Energiedifferenz zwischen **75a** und **75b** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel (D)	ΔE (kJ/mol)
Vakuum	32.7
Cyclohexan (0.00)	19.7
Diethylether (1.15)	18.7
Methanol (1.70)	4.7
THF (1.75)	2.8
Wasser (1.85)	1.2

Zurzeit gibt es keine Information in der Literatur über geknickte Dreifachbindungen in offenkettigen Strukturen. Dennoch sind einige theoretische Arbeiten über dieses Thema publiziert.¹²⁷⁻¹³⁰ So wurde eine Abweichung von $5.9(2)^\circ$ für 2,2'-Ethinyldibenzoesäure berechnet.¹²⁷ Außerdem wurde über eine Verzerrung der Dreifachbindung bis 3.2° in einem Kristall von Diphenylacetylen berichtet.¹²³ Die ungewöhnliche Struktur von **75** verursacht im Vergleich zu anderen Betainen (**73**, **74**, **76**, **77**) einige Änderungen in den HOMO-LUMO-Profilen, sodass das HOMO einen kleinen Koeffizienten auf dem α -Kohlenstoffatom relativ zu der Carboxylatgruppe hat. (Abb. 86) Das HOMO-1 besitzt einen Koeffizienten auf dem C- β -Atom der Dreifachbindung (Partiellladung -0.11), während das LUMO auch einen Koeffizienten auf dem C- α -Atom der Dreifachbindung mit einer Partiellladung von 0.17 hat. (Abb. 86)

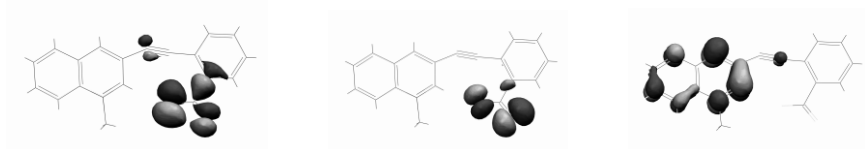


Abb. 86. HOMO-1 (*links*), HOMO (*mitte*) und LUMO (*rechts*) von CCMB **75**.

Solch eine untypische elektronische Struktur wie die von **75** führte zu **Ω**. Dies wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie geprüft. (Abb. 87)

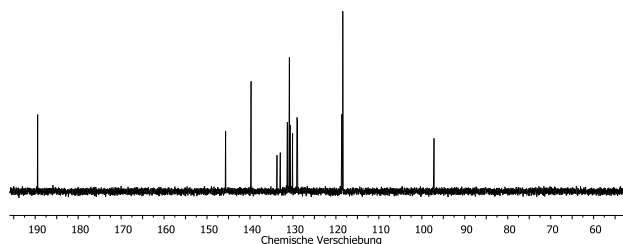


Abb. 87. ^{13}C -NMR Spektrum von **Ω**.

2.3.3 Fluoreszenzeigenschaften

2.3.3.1 Fluoreszenzeigenschaften der neutrale Acetylene und ihrer Salze

Für die Messung der Fluoreszenzspektren (Anregungs- und Emissionsspektren) wurden Cyclohexan, Hexan, THF, Methanol, Ethanol, Butanol, DMSO, Dioxan, Aceton verwendet. Die Konzentrationen wurden so festgelegt, dass die Absorption den Wert 0.1 im Bereich 300 – 800 nm nicht übersteigt. Außerdem konnte so die Reabsorption der emittierten Strahlung vermieden werden. Weiterhin wurde der Messbereich entsprechend der ermittelten Fluoreszenz an die jeweilige Verbindung individuell angepasst.

Schon die Ester **59** – **63** zeigen interessante Fluoreszenzeigenschaften. Die Acetylene, deren Spektren in Abb. 88 dargestellt sind, wiesen insgesamt zwei Absorptionsbereiche auf, und zwar in den Bereichen von 280 – 440 nm und 450 – 600 nm. Der erste Bereich wies ein Maximum zwischen 305 (**60**) und 365 nm (**59**) auf und besaß noch einige Nebenpeaks bzw. Schultern. Beim Vergleich der Acetylene **59** – **63** zeigte sich eine ähnliche Struktur der Emissionsspektren, wobei die Lage der Peaks sich für verschiedene Isomere etwas unterschied. Im Falle der Acetylene **60** und **62** war das Emissionsspektrum etwas in den kurzwelligen Bereich verschoben. Im Falle von **60** war das Spektrum etwas besser strukturiert. So ließen sich zwei Peaks bei 306 und 315 nm gut erkennen. Außerdem zeigten sich in diesem Bereich noch zwei Schultern bei 325 und 345 nm. Diese Peaks konnten der Thiophencarbonsäure zugeordnet werden. Ein breiter Peak mit einem Maximum bei 502 nm gehörte zu dem Chinolinrest. Methyl-4-(chinolin-3-ylethynyl)benzoat (**62**) zeigte nur einen Peak im kurzwelligen Bereich bei 304 nm, der ein einzelnes Signal von dem Benzoessäurerest in diesem Bereich war. Ein weiterer breiter Peak zeigte sich bei 514 nm. Zwischen diesen zwei Peaks sank die Emission drastisch ab. Wie im Fall von **60** ließ sich der Peak bei 514 nm dem Chinolinrest zuordnen. Da der letzte Peak in den Fällen von **60** – **63** im sichtbaren Bereich lag, war es somit für die Farbe der Verbindungen verantwortlich.

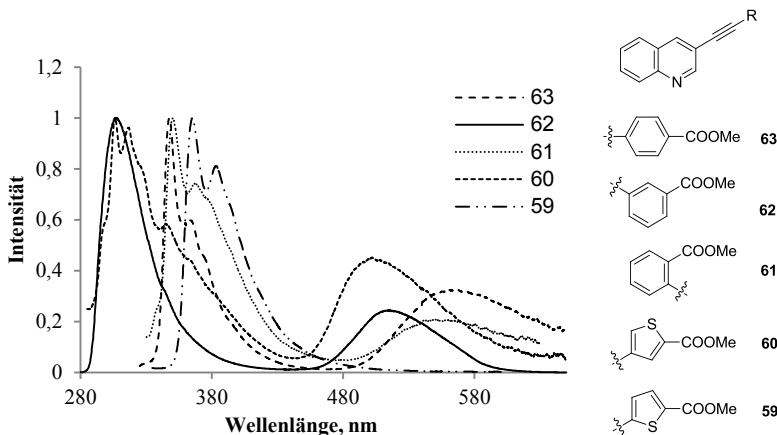


Abb. 88. Emissionsspektren der neutralen Acetylene **59** – **63**.

Um die Abwesenheit der Konjugation zwischen dem Chinolinrest und der Thiophen- bzw. Benzoessäureinheit über die Dreifachbindung zu prüfen, wurde das Fluoreszenzspektrum von **62** als Modellverbindung gemessen. (Abb. 89) Das Fluoreszenzspektrum von **62** weist insgesamt vier Fluoreszenzbereiche auf. Der erste Chromophor (Benzoessäurerest) zeigte eine starke Fluoreszenz im kurzwelligen Bereich mit zwei Maxima bei 305 nm, die bei 265 und 288 nm angeregt werden konnten. Die Fluoreszenz des zweiten Chromophors lag im langwelligen Bereich und sah etwas komplizierter aus. So ließen sich insgesamt drei Fluoreszenzbereiche im visuellen Teil des Spektrums erkennen. Der erste Bereich war mit einem Maximum bei 510 nm (angeregt bei 288 nm) schwach ausgeprägt. Der zweite Bereich zeigte ein Maximum der Fluoreszenz für den Chinolinrest bei 516 nm (angeregt bei 312 nm). Der letzte Peak war ein breiter Buckel mit einer mittleren Intensität und dem Maximum bei 512 nm (angeregt bei 408 nm).

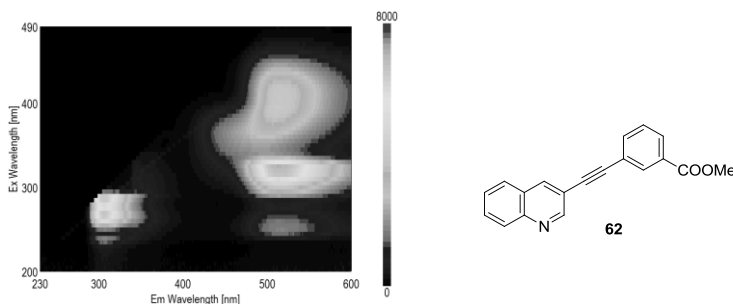


Abb. 89. Fluoreszenzspektrum von **62**.

Das Fluoreszenzspektrum von **62** bestätigt die Abwesenheit der Konjugation über die Dreifachbindung. Im Spektrum gab es keinen Abschnitt, in dem beide Chromophore Fluoreszenz zeigten, z. B. zeigte der Benzoessäurerest eine starke Fluoreszenz im kurzwelligen Bereich, wo die Fluoreszenz des Chinoliniumringes abwesend oder sehr schwach war. Im Gegensatz hierzu besaß der Chinolinkern sehr starke Fluoreszenzeigenschaften im Bereich zwischen 430 und 600 nm, wo die Fluoreszenz des Benzoessäurerestes nicht zu erkennen war. Ferner wurden die Fluoreszenzspektren der entsprechenden Salze gemessen. Wie zu erwarten war, ähneln sich die Emissionsspektren der Salze, mit einer Ausnahme, stark. Trotzdem wiesen die Fluoreszenzspektren der Salze **64** – **68** große Unterschiede im Vergleich mit den entsprechenden Neutralverbindungen auf. So wurde das Maximum der Emission in allen Fällen in den langwelligen Bereich des Spektrums verschoben. Entsprechend bestanden die Emissionsspektren von **64** sowie **66** – **68** im kurzwelligen Bereich aus einem einzelnen breiten Peak bei ca. 303 nm, deren Intensität in Bezug auf die Acetylene relativ stark abnahm. Ein weiterer Bereich hoher Intensität befand sich zwischen 380 und 580 nm. Für alle Salze nahm die Intensität mit zunehmender Wellenlänge in diesem Bereich (bis ca. 450 nm) stark zu, nach dem Überschreiten des Maximums nahm sie relativ, langsam bis 650 nm, ab. Für **64**, **65**, **67** und **68** befanden sich innerhalb des letztgenannten Teils des Emissionsspektrums breite Buckel mit weiteren lokalen Maxima / Schultern. Das Emissionsspektrum von **68** ist weniger strukturiert und weist im Gegensatz zu denen der anderen Salze eine Schulter bei 545 nm auf. (Abb. 90)

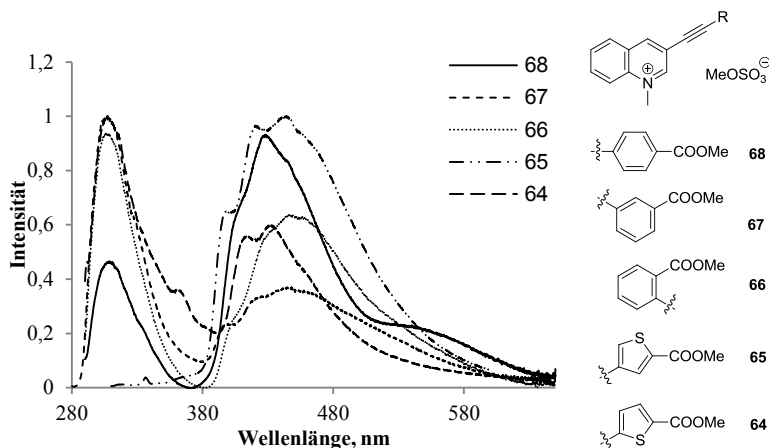


Abb. 90. Emissionsspektren der Salze **64** - **68**.

Interessanterweise wies das Spektrum von **65** keinen Peak im Bereich von 280 – 380 nm auf. Des Weiteren zeigte das Spektrum von **65** bei größeren Wellenlängen drei Maxima und eine kleine Schulter. Zur Bestimmung der Anregungswellenlängen der Emissionsmaxima und zur Überprüfung der Konjugation in den Molekülen wurden zunächst weitere Fluoreszenzspektren aufgenommen. Abb. 91 zeigt exemplarisch das Fluoreszenzspektrum der Verbindung **68** in THF.

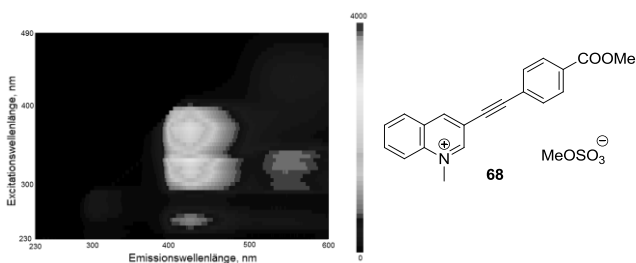


Abb. 91. Fluoreszenzspektrum von **68** in THF.

Das Spektrum ließ sowohl bei einer Anregungswellenlänge von 255 nm, als auch bei 330 nm ein Emissionsmaximum des Chinoliniumsrestes bei 425 nm erkennen. Außerdem erschien dieses Maximum nochmals bei der Anregung der Lösung der Substanz bei 380 nm. Auf dem

Spektrum waren noch zwei Bereiche mit sehr schwacher Fluoreszenz erkennbar. Der erste Bereich ergab bei einer Anregungswellenlänge von 288 nm ein Emissionsmaximum bei 308 nm und gehörte zu dem Benzoesäurerest. Der zweite Bereich ließ sich als Buckel bei 545 nm erkennen. (Abb. 91) Zusammenfassend wies die Fluoreszenzspektroskopie bei den Verbindungen **64** - **68** keine Konjugation zwischen der Chinolinium- und der Benzoesäureeinheit über die Dreifachbindung auf.

2.3.3.2 Fluoreszenzeigenschaften der Betaine

Zunächst wurden die Fluoreszenzeigenschaften der Betaine untersucht. Eine direkte Messung der Fluoreszenzspektren der Betaine war unmöglich, da **73**, **74**, **76** und **77** in der Lösung photochemisch aktiv waren und sich während der Messung zersetzten. Die Säuren **69** – **72** wurden zuerst in einem passenden Lösungsmittel gelöst, aus denen dann die entsprechenden Betaine durch Zugabe von Triethylamin erhalten wurden. So wurden die Fluoreszenzspektren der Betaine gemessen. Für die Messungen wurden Konzentrationen von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ M für **73**, **74**, **76**, **77** und $3 \cdot 10^{-6}$ M für **72** verwendet.

Bei der Zugabe von Triethylamin zu **72** in THF wurde ein neuer stark fluoreszierender Chromophor mit einem Maximum bei 512 nm detektiert, wobei sich der Intensitätsbereich von ca. 460 bis ca. 650 nm erstreckte. (Abb. 92)

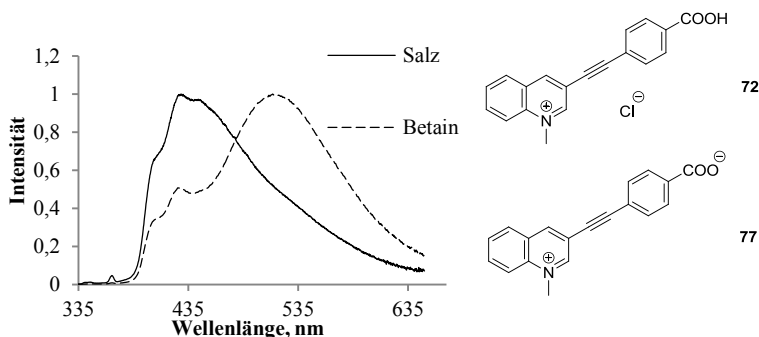


Abb. 92. Emissionsspektren von **72** und **77**.

Im kurzwelligen Bereich verschwand ferner der Peak bei 308 nm (angeregt bei 280 nm), und es entstand ein neuer Chromophor mit einem Maximum bei 340 nm (angeregt bei 250 nm).

Interessanterweise kam das ganze System nach einiger Zeit zu einem Gleichgewicht. (Abb. 93)

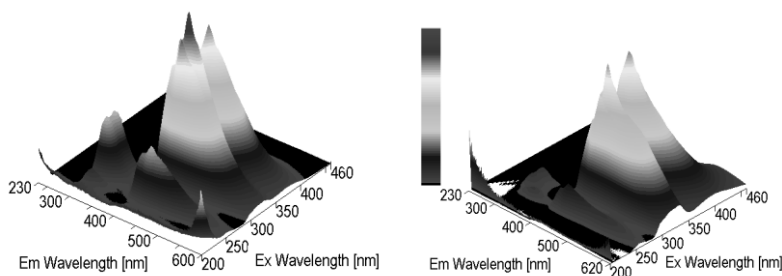


Abb. 93. Fluoreszenzspektren von **72** (*links*) und **77** (*rechts*) in THF.

Diese Ergebnisse bestätigen, dass die betainische Struktur entstanden war, und diese Ergebnisse stehen im völligen Einklang mit den NMR-spektroskopischen Ergebnissen.

Weiter wies **77** eine photochemische Aktivität auf. Um den Einfluss der Bestrahlung auf das Molekül zu untersuchen, wurde die Lösung von **77** in THF aufgenommen und bei der Wellenlänge eines lokalen Maximums (330 nm) bestrahlt. Bei diesem Experiment wurde die Intensität der Emission bei 540 nm gemessen. (Abb. 94)

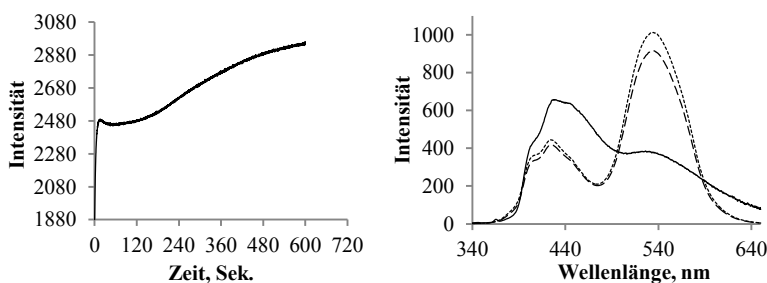


Abb. 94. Photochemische Aktivität des Betains **77**: die Abhängigkeit der Emission (540 nm) von der Zeit (*links*); die Änderungen des Emissionsspektrums nach der Bestrahlung für 1 Min. (*schwarz*), für 20 Min. (*gestrichelte*) und für 60 Min. (*punktierte*).

Die Messung dauerte 10 Minuten, während derer die Intensität der Emission stieg. Binnen der ersten drei Minuten blieb die Emission nahezu konstant, was für eine Induktionszeit der Reaktion sprechen könnte. Nach dieser Zeit stieg die Kurve, auch während der Messung, beständig an. Die größten Änderungen im Spektrum wurden nach den ersten 20 Min. der Bestrahlung nachgewiesen. So erhöhte sich die Intensität der Emission bei 540 nm von 377 auf 900 Einheiten in dieser Zeit. Danach wurde das Spektrum nicht mehr so stark durch die Bestrahlung beeinflusst: die Emission wurde in den nächsten 40 Minuten nur 10 % stärker. Trotz mehrerer Versuche wies die NMR-Spektroskopie kein eindeutiges Produkt nach der Bestrahlung auf. Eine genauere Untersuchung ist späteren Arbeiten vorbehalten. Wie zu erwarten war, fielen sehr große Unterschiede zwischen **Ω** und **77** auf. (Abb. 95)

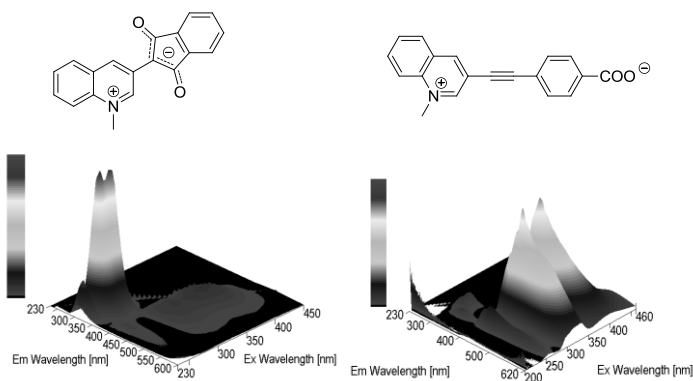


Abb. 95. Fluoreszenzspektren von **Ω** (links) und **77** (rechts) in THF.

In den Fluoreszenzspektren dieser Verbindungen konnten zwei Chromophore identifiziert werden. Im kurzwelligen Bereich mit einer Emission zwischen 300 und 350 nm (angeregt bei 270 nm) und im langwelligen Bereich als ein breiter Buckel von 400 bis 550 nm (angeregt zwischen 300 und 400 nm; für **Ω** auch bei 255 nm). Für **77** befand sich das Maximum der Fluoreszenz im langwelligen Bereich, was dem Übergang vom HOMO zum LUMO entsprach, da das LUMO ausschließlich auf der Chinolinium-Einheit lokalisiert ist. Die Intensität der Fluoreszenz von **Ω** war in diesem Bereich unerheblich. Vor der Kenntnis der korrekten Struktur **Ω** postulierten wir, dass der Grund hierfür eine intramolekulare H-Brücke sein könnte (Abb. 96),

die laut DFT-Berechnungen in unpolaren oder aprotischen Lösungsmitteln stark ist.

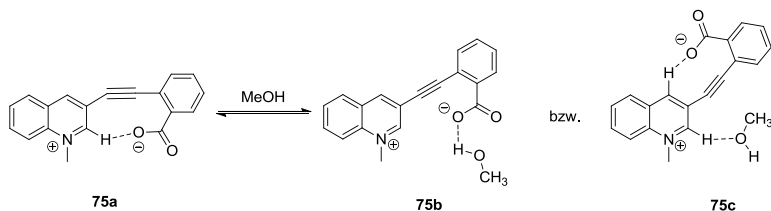


Abb. 96. Stabilisierung von **75b** und **75c** in Methanol.

Ω zeigte im Fluoreszenzspektrum in Methanol eine starke Fluoreszenz im langwelligen Bereich, was ähnlich zu **77** war. (Abb. 97) Das Spektrum von **Ω** in Ethanol zeigte ebenfalls eine starke Fluoreszenz im langwelligen Bereich. Das Spektrum in *n*-Butanol zeigte die Fluoreszenz von **Ω** nur im kurzwelligen Bereich, was ähnlich dem Spektrum in Cyclohexan oder THF ist.

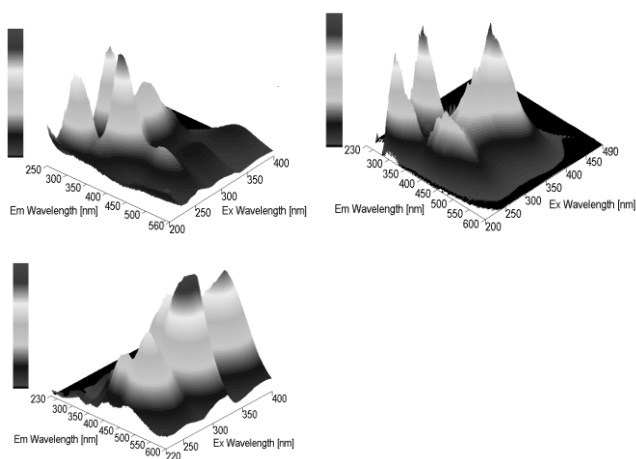


Abb. 97. Fluoreszenzspektrum von **Ω** in Methanol (*links oben*), Ethanol (*rechts oben*) und **77** (*unten*) in Methanol.

Um **Ω** zu protonieren, wurde **Ω** in DMSO gelöst und mit gasförmigem HCl versetzt. (Abb. 98)

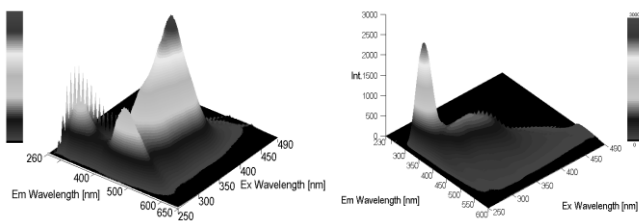


Abb. 98. Fluoreszenzspektren von Ω in DMSO mit HCl (*links*) und ohne (*rechts*).

Bei der Zugabe von Chlorwasserstoff zu Ω in DMSO erschien ein neuer Fluorophor mit starker Fluoreszenz im langwelligen Bereich zwischen 430 und 490 nm (angeregt bei 270 und 385 nm). Bei kurzen Wellenlängen blieb nur ein schwach fluoreszierendes Fragment bei 312 nm (angeregt bei 280 nm). Dies wurde auch mittels NMR nachgewiesen. Nach der Zugabe von gasförmigem Chlorwasserstoff zu der entsprechenden Lösung in DMSO- d_6 wurde nach kurzer Zeit die Verschiebung von C2-H und C4-H um 0.73 bzw. 0.17 ppm ins Tieffeld mittels NMR beobachtet. (Abb. 99)

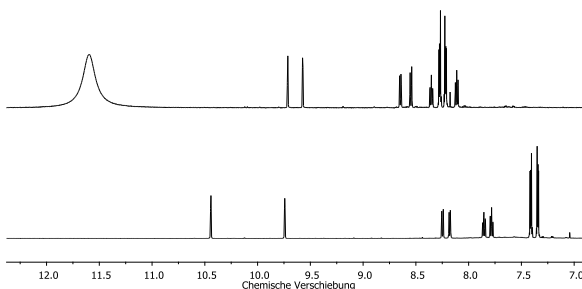


Abb. 99. ^1H -NMR (DMSO- d_6) von Ω (*unten*) und Ω mit gasförmigem HCl (*oben*).

2.3.4 Solvatochromie

Aufgrund der potentiellen Koordinationsmöglichkeiten polarer Moleküle an den Heteroatomen der Betaine besteht die Möglichkeit, dass in entsprechenden polaren Lösungsmitteln ein solvatochromer Effekt zu beobachten ist. Durch die Anwesenheit der Knotenebene (Abb. 74)

sind die Koordinationsmöglichkeiten eingeschränkt. Trotzdem sind offensichtlich direkte Einflüsse auf das π -Elektronensystem denkbar. Um die Solvatochromie der Betaine zu untersuchen, wurden die Fluoreszenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Als Lösungsmittel wurden in allen Fällen THF, Methanol, DMSO, Dioxan, Aceton sowie Cyclohexan verwendet. Für die Messungen wurden Konzentrationen von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ M für **73**, **74**, **76**, **77** und $3 \cdot 10^{-6}$ M für **Ω** verwendet.

Es ist bekannt, dass eine negative Solvatochromie für CCMBs und CMBs im Grundzustand charakteristisch ist.¹³¹⁻¹³³ Dies wurde auch für **73**, **74**, **76**, **77** gezeigt. Die Wellenlänge λ_{em}^{max} für **Ω** liegt zwischen 277 nm in Cyclohexan ($E_N^T = 0.006$) und 311 nm in DMSO ($E_N^T = 0.444$). Dementsprechend zeigen alle Betaine eine große Abhängigkeit des Fluoreszenzspektrums vom Lösungsmittel.

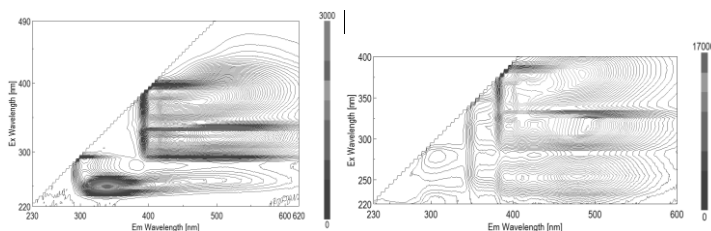


Abb. 100. Fluoreszenzspektren von 4-[(1-Methylchinolinium-3-yl)ethinyl]benzoat (**77**) in THF (*links*) und in Methanol (*rechts*).

Beim Vergleich der in THF und in Methanol aufgenommenen Spektren von **77** fielen große Unterschiede auf. (Abb. 100) So verschwand der Peak bei 340 nm (angeregt bei 250 nm) in methanolischer Lösung. Das Maximum der Emission verschob sich von 500 nm in THF zu 490 nm in Methanol, wohingegen die entsprechende Anregungswellenlänge zu kurzen Wellenlängen (von 330 nm zu 315 nm) wanderte. Außerdem verschob sich ein, im visuellen Bereich des Spektrums liegender, weiterer Emissionspeak um 66 nm zu größeren Wellenlängen (von 424 nm zu 490 nm), während sich die Lage der Anregungswellenlänge für dieses Signal von 370 nm in THF zu 380 nm in Methanol bewegte. Interessanterweise zeigte das Spektrum von **77** in Dioxan die Fluoreszenz ausschließlich im Bereich 450 - 500 nm mit zwei Maxima bei 470 und 490 nm, die entsprechend bei 375 nm und 330 nm angeregt werden konnten.

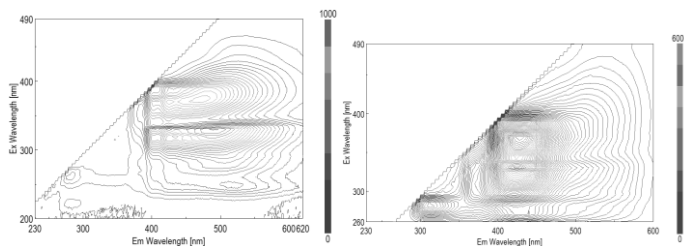


Abb. 101. Fluoreszenzspektren von 4-[(1-Methylchinolinium-3-yl)ethinyl]benzoat (**77**) in Dioxan (*links*) und in DMSO (*rechts*).

Bei der Betrachtung des Spektrums von **77** in einem polaren Lösungsmittel wie DMSO fiel eine starke Verschiebung der Fluoreszenz zu kurzen Wellenlängen auf. (Abb. 101) So verschob sich der Peak im kurzwelligen Bereich von 340 zu 312 nm, wobei die Anregung bei 280 nm statt 250 nm erfolgte. Weiterhin war der Peak im visuellen Bereich bei 500 nm bis 424 nm verschoben. Interessanterweise wurde für den letzten Peak (424 nm in THF) eine kleine Rotverschiebung des Maximums für 5 nm beobachtet.

Die Fluoreszenzspektren von **Ω** wurden als Vergleich in Cyclohexan, Dioxan, THF, MeOH und DMSO gemessen. Bei dem Vergleich der in polaren Lösungsmitteln aufgenommenen Fluoreszenzspektren mit den jeweiligen Spektren in Cyclohexan zeigten sich große Unterschiede.

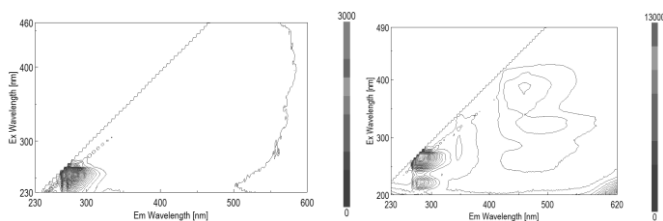


Abb. 102. Fluoreszenzspektren von **Ω** in Cyclohexan (*links*) und in Dioxan (*rechts*).

Für das Spektrum von **Ω** in Dioxan war hier eine kleine Verschiebung des Emissionsmaximums zu größeren Wellenzahlen von 276 nm auf 280 nm zu beobachten, gleichzeitig wurde ein neuer kleiner Peak bei 280 nm (angeregt bei 215 nm) detektiert. Der restliche Teil des Spektrums war

identisch und zeigte keine Fluoreszenz. Das Spektrum von Ω in THF zeigte ebenfalls ausschließlich im kurzwelligen Bereich die Fluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei 308 nm, welches bei der Anregung der Substanz bei 270 nm und bei 290 nm erschien. Im visuellen Bereich war ein sehr breiter Buckel mit sehr kleiner Intensität erkennbar.

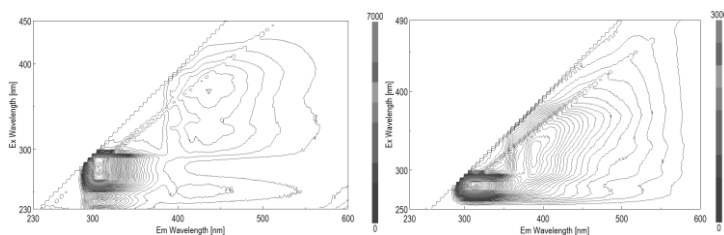


Abb. 103. Fluoreszenzspektren von Ω in THF (*links*) und in DMSO (*rechts*).

Im Vergleich mit dem Fluoreszenzspektrum von Ω in Cyclohexan zeigte das Spektrum in THF eine starke Rotverschiebung um 32 nm. Bei der Betrachtung des Spektrums von Ω in DMSO fiel eine etwas stärkere Fluoreszenz im visuellen Bereich im Vergleich mit dem Spektrum in THF auf. Weiterhin erschien in diesem Fall nur ein Emissionsmaximum im kurzwelligen Bereich bei 314 nm (angeregt bei 280 nm). Hier war auch eine Rotverschiebung von 38 nm im Vergleich zu Cyclohexan erkennbar. Bei der Betrachtung der Solvatochromie und der Fluoreszenzspektren von Ω in protischen Lösungsmitteln (Methanol, Ethanol) muss wie bereits erwähnt die Bildung verschiedener Strukturen berücksichtigt werden, was zu komplexeren Spektren führt. (Abb. 104)

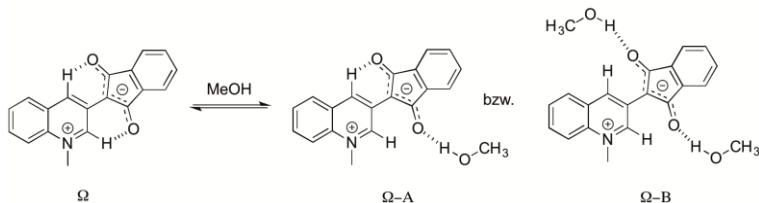


Abb. 104. Das Verhalten von Ω in protischen Lösungsmitteln.

Bei der Betrachtung der Fluoreszenzspektren von Ω in Ethanol fiel erstens die starke Zunahme der Fluoreszenz im visuellen Bereich des Spektrums auf. So erschienen ein neuer Peak bei 485 nm (angeregt bei 245 nm) und ein breiter Buckel mit einem Maximum ebenfalls bei 485 nm (angeregt bei 370 nm). Auffällig war die Verschiebung des Fluoreszenzmaximums zu einer kurzen Anregungswellenlänge von 215 nm. Für Methanol zeigte das Fluoreszenzmaximum ein ähnliches Verhalten; auch hier verschob sich die Anregungswellenlänge des größten Peaks von 254 nm in Cyclohexan zu 215 nm in Methanol, wodurch eine Verschiebung der Lage des Emissionsmaximums von 276 nm in Cyclohexan zu 285 nm in Methanol erfolgte. (Abb. 105)

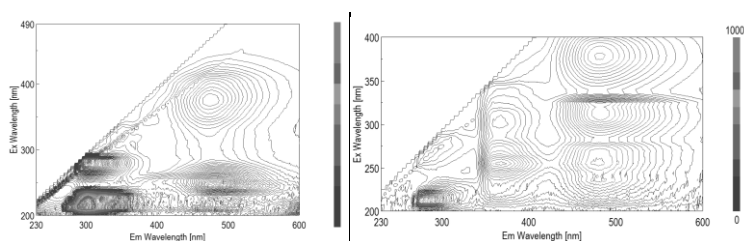


Abb. 105. Die Fluoreszenzspektren von Ω in Ethanol (*links*) und in Methanol (*rechts*).

Der visuelle Teil des Spektrums enthielt mehrere Signale. Das Maximum in diesem Bereich befand sich bei 482 nm (angeregt bei 325 nm). Das Spektrum in Ethanol zeigte ähnlich dem Spektrum von Ω in methanolischer Lösung Peaks. So waren Signale bei 482 nm (angeregt bei 245 nm und 389 nm) erkennbar. Außerdem erschienen in methanolischer Lösung noch zwei weitere Peaks bei 370 nm (angeregt bei 255 nm) und 482 nm (angeregt bei 325 nm).

Eine Übersicht der Fluoreszenzdaten ist in Tab. 4 gegeben. Beim Vergleich der Daten ist erkennbar, dass **77** eine negative Solvatochromie zeigt. Die einzige Ausnahme ist das Verhalten von **77** in einer Lösung von THF, in welcher im Vergleich zu Dioxan, eine kleine bathochrome Verschiebung erkennbar ist. In DMSO fällt eine starke hypsochrome Verschiebung von 61 nm auf, auch verschob sich hier das Anregungsmaximum um 40 nm zu größeren Wellenlängen, was aus einer kleinen Stokes-Verschiebung resultiert.

Tab. 4. Die Fluoreszenzdaten der Betaine **Ω** und **77**.

Verbindung	Lösungsmittel	Ex(max), (nm)	Em(max), (nm)	Stokes-Shift, (nm)
77	Dioxan	330	490	160
77	THF	330	500	170
77	MeOH	315	490	175
77	DMSO	370	429	59
Ω	Cyclohexan	254	276	22
Ω	Dioxan	260	280	20
Ω	THF	270	308	38
Ω	DMSO	280	314	34
Ω	MeOH	215	285	70
Ω	EtOH	215	300	85

Für **Ω** sah das Bild komplizierter aus. Insgesamt zeigte **Ω** eine positive Solvatochromie, was untypisch für CMBs ist. So verschob sich das Emissionsmaximum von 276 nm in Cyclohexan zu 314 nm in DMSO. Auch in dieser Richtung nahm die Stokes-Verschiebung zu: von 22 nm in Cyclohexan zu 34 nm in DMSO.

2.4 Synthese der hochkonjugierten Diacetylene

Wie dem Titel zu entnehmen ist, sollten auch hochkonjugierte Diacetylene hergestellt werden. Es ist bekannt, dass solche Verbindungen stark fluoreszierend sind. Unter besonderem Interesse stehen Substanzen, deren optische Eigenschaften durch Änderung äußerer Parameter gesteuert werden können. Eine potenzielle Verwendung dieser Verbindungen als MOF-Bausteine kann in effizienten Sensoren erfolgen, beispielsweise zur Bestimmung verschiedener Kationen (Kupfer(II),¹³⁴ Quecksilber(II),^{135,136} Moleküle,^{137,138} Enzyme¹³⁹). Bei einigen Fluorophoren kann eine starke Abhängigkeit der emittierten Strahlung von der Art des Lösungsmittels beobachtet werden.¹⁴⁰ Durch Kombination der Fluoreszenzeigenschaften mit der Vielseitigkeit der Diacetylene steht ein interessanter Ansatzpunkt für die Entwicklung und Untersuchung neuer MOFs zur Verfügung.

Die Synthese wurde ausgehend von Arylbromiden begonnen. Durch die Kupplung mit 2-Methylbut-3-in-2-ol und nachfolgende Entschützung unter den schon genannten Bedingungen wurden die entsprechenden Acetylene erhalten. Die weitere Umsetzung der Acetylene unter modifizierten Glaser-Hay-Bedingungen in Anwesenheit von Nickel(II)chlorid-Hexahydrat lieferte symmetrische Diacetylene. Die Diacetylene **78** - **83** wurden nach der Reaktion durch Filtration und Waschen der Rohprodukte erhalten. So konnten die gewünschten Produkte ohne säulenchromatographische Reinigung in sehr hoher Reinheit gewonnen werden.

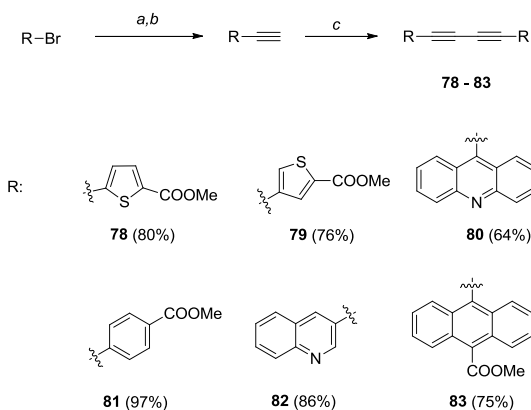


Abb. 106. Synthese von Diacetylenen: a) 2-Methylbut-3-in-2-ol, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI, abs. Triethylamin, Rückfluss; b) KOH, K_3PO_4 , abs. Toluol, Rückfluss; c) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuI, TMEDA, THF, O_2 .

Die Verbindungen **78** – **83** ließen sich nach drei Stufen in guten (**80**) bis sehr guten (**81**) Ausbeuten isolieren. (Abb. 106) Interessanterweise lieferte die Verwendung von 0.1 Äquivalenten Tetramethylethylendiamin (TMEDA) bei der Kupplung der terminalen Acetylene deutlich kleinere Ausbeuten (22 – 70 %). In dieser Arbeit wurde diese Reaktion in Anwesenheit von 1 Äq. von TMEDA durchgeführt, wodurch die besseren Ausbeuten erreicht werden konnten. In seiner Arbeit gelang es Albrecht aus Diacetylenen bei der Ringschlussreaktion mit Natriumsulfid-Nonahydrat verschiedene Thiophene darzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, aus **78** – **83** die entsprechenden Thiophene zu synthetisieren. Bei der Umsetzung symmetrischer Diacetylene mit Natriumsulfid in Methanol konnten die entsprechenden Produkte nach der Aufarbeitung isoliert werden. Die Thiophene konnten in

Ausbeuten zwischen 25 und > 99% isoliert werden. (Abb. 107) Üblicherweise wird die Umsetzung zu Thiophenen für Diacetylene mit großen Substituenten deutlich besser. So ließen sich 2,5-Di(acridin-9-yl)thiophen (**85**, 44%) und 2,5-Di(chinolin-3-yl)thiophen (**87**, >99%) in höheren Ausbeuten als Dimethyl-4,4'-(thiophen-2,5-diyl)dibenzoat (**86**, 25%) isolieren.

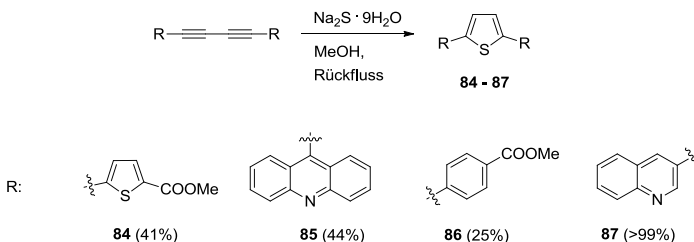


Abb. 107. Darstellung von symmetrischen Thiophenen **84 - 87**.

Aufgrund des hochkonjugierten Systems wiesen sowohl die Diacetylene, wie auch die Thiophene eine sehr starke Fluoreszenz sowohl in Lösung, als auch im Festzustand auf. Bei den Messungen der Fluoreszenzspektren wurden die Verbindungen in der Nähe ihres Absorptionsmaximums angeregt, das aus den UV-Vis-Spektren bestimmt werden konnte. Die Daten können aus der Tab. 5 entnommen werden.

Tab. 5. Die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima für die Diacetylene in Chloroform.

№	Maximum der Absorption, (nm). CHCl ₃ /fest	Maximum der Emission, (nm) CHCl ₃ /fest	Stokes-Shift, (nm) CHCl ₃ /fest
78	296 / 454	331 / 502	35 / 48
79	361 / 526	400 / 578	39 / 52
81	328 / 374	356 / 444	28 / 70
83	- / 528	- / 598	- / 70

Die Fluoreszenzspektren wurden sowohl in Chloroform als Lösung, wie auch im Festzustand gemessen. Die Lage der Absorptionsmaxima der Diacetylene **78 – 83** war im Bereich von 296 – 361 nm. Des Weiteren konnte auch eine erhebliche bathochrome Verschiebung sowohl der Absorption, wie auch der Emission von **79** gegenüber **78** beobachtet werden. Bei der

Verbindung **79** lagen die Werte hierfür bei über 70 nm. Trotzdem war die Stokes-Verschiebung in allen Fällen zwischen 30 und 40 nm.

Im Festzustand waren die Absorptionsmaxima stark zu größeren Wellenlängen verschoben. So befanden sich diese Werte im Bereich von 374 – 528 nm. Weiterhin lagen die entsprechenden Werte der Stokes-Verschiebung zwischen 45 und 70 nm. Interessanterweise unterschieden sich die Werte der Stokes-Verschiebung für die Thiophen- (**78**, **79**) und die Benzoesäurederivate (**81**, **83**) sehr stark.

Weiterhin weisen alle Derivate sehr gut strukturierte Spektren sowohl in Lösung, wie auch im Festzustand auf. Eine Ausnahme hiervon ist die Verbindung **78**, welche grundsätzlich unstrukturierte Spektren ohne klare Maxima zeigt. (Abb. 108)

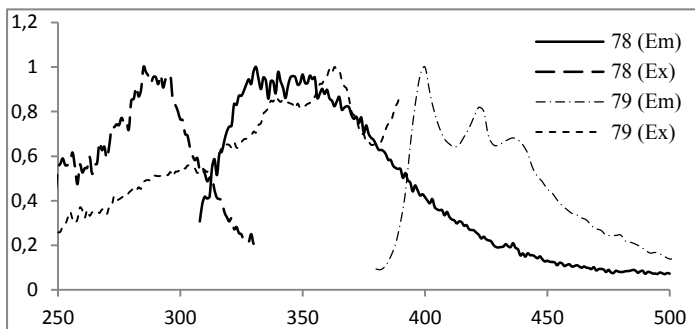


Abb. 108. Die Anregungs- und Emissionspektren von **78** und **79** in Chloroform.

2.5 Darstellung von Metal-Organic Frameworks (MOFs)

Bei der Verbindungsklasse der MOFs (metal-organic frameworks) handelt es sich um kristalline Hybridmaterialien aus organischen Linkern und anorganischen Knotenpunkten (secondary building units), die aufgrund ihrer Eigenschaften für verschiedene Anwendungen in Frage kommen.¹⁴¹⁻¹⁴⁴ Die Porosität der MOFs wurde Ende der 1990er Jahre zum ersten Mal durch Gas-Aufnahme-Experimente von Yaghi gezeigt.¹⁴⁵ Damit wurden neue Materialien zur reversiblen Gasspeicherung entwickelt, und das Interesse an solchen Verbindungen wuchs sehr

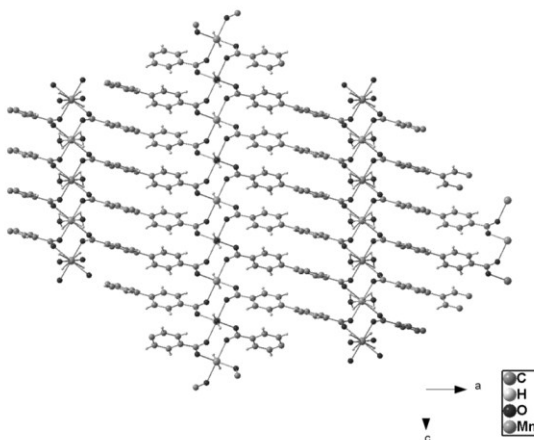
schnell. Weitere Einsatzzwecke für MOFs sind die Verwendung als Katalysatoren,¹⁴⁶ Gasspeicher,¹⁴⁴ zur Trennung von Gas- bzw. Flüssigkeitsmischungen¹⁴³ und als chemische Sensoren.¹⁴⁷ Als organische Linkermoleküle dienen meistens anionische Verbindungen, vorwiegend Carboxylate, oder neutrale Liganden, z. B. Pyridin-, Pyrimidin- oder Imidazolderivate. Bei den anorganischen Knotenpunkten handelt es sich um Metallionen. Die organischen und anorganischen Komponenten sind über kovalente und / oder koordinative Wechselwirkungen miteinander verknüpft. Je nach Wahl der Komponenten können Netzwerke mit bestimmter Topologie hergestellt werden.^{141,148} Da in dieser Arbeit eine Reihe von Pyridin-, Chinolin- und Acridinderivaten hergestellt wurde, wurde ihr Einsatz als organische Linkerkomponente in neuartigen MOFs untersucht. Da es sich bei den MOFs um Mehrkomponentensysteme aus organischen und anorganischen Strukturelementen handelt, wurde durch einfache Variation der Komponenten eine Vielzahl von Synthesen durchgeführt.

MOF **88** wurde durch Umsetzung einer Mischung bestehend aus Di(4-pyridyl)acetylen, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure und Mangan(II)chlorid in einem Gemisch aus Dimethylformamid, Ethanol und Wasser in einem geschlossenen Glasgefäß erhalten. Das Produkt wurde als lange gelbe Nadeln isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Es zeigte sich, dass die gebildeten Kristalle nur aus Mangan(II)ionen und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäureeinheiten bestehen. Jeder Dicarbonsäurelinker verknüpft vier Mangan(II)kationen. Um zwei der Mangan(II)-Ionen bildet sich dabei eine pseudooktaedrische Umgebung, bestehend aus jeweils vier Biphenyl-4,4'-dicarbonsäureeinheiten und zwei Wassermolekülen, wobei die Bindungslänge und -winkel der koordinierten Gruppen unterschiedliche Werte aufweisen. Die Dicarbonsäurereste nehmen hierbei die äquatorialen Positionen des Oktaeders ein. Außerdem sind die beiden Benzolringe innerhalb der Biphenyl-4,4'-dicarbonsäureeinheit mit einem Winkel von 28.9(1)° oder 30.3(9)° zueinander verdreht. Ferner ist eine Carboxylatgruppe der Dicarbonsäureeinheit leicht zu dem Benzolring mit einem Winkel von 13.8(0)° verdreht, was eine relativ schwach vorhandene Konjugation zwischen den beiden Gruppen zeigt. Die Anknüpfung der zwei Wassermoleküle an denselben Metallkation erfolgt leicht versetzt mit einem Winkel von 5.7(0)°.

Tab. 6. Charakteristische Bindungslängen und -winkel von **88**.

Bindungsabstände im Koordinationsoktaeder, Å		Bindungswinkel im Koordinationsoktaeder, °		Torsionswinkel des Carboxylangruppen, °	
Mn2 - O4	2.179(5)	O4 - Mn2 - O5	85.9(9)	C12 - C11 - C14 - O5	13.5(3)
Mn2 - O4'	2.179(5)	O4 - Mn2 - O5'	94.0(1)	C10 - C11 - C14 - O4	13.8(0)
Mn2 - O5	2.164(2)	O4' - Mn2 - O5	94.0(1)	C7 - C2 - C1 - O2	3.1(8)
Mn2 - O5'	2.164(2)	O4' - Mn2 - O5'	85.9(9)	C3 - C2 - C1 - O1	0.3(1)
Mn2 - O6	2.176(1)	O6 - Mn2 - O4	78.4(2)		
Mn2 - O6'	2.176(1)	O6 - Mn2 - O4'	101.5(8)		
		O6' - Mn2 - O4	101.5(8)		
		O6' - Mn2 - O4'	78.4(2)		

Um zwei weitere Mangan(II)-Ionen bildet sich eine trigonalbipyramidale Umgebung aus jeweils vier Dicarbonsäureresten und einem Wassermolekül, wobei das Wassermolekül eine äquatoriale Position mit einem Abstand von 2.100(2) Å annimmt. Die Abstände der Dicarbonsäureliganden zum Manganatom sind mit Werten von 2.065(3) (Mn1-O2) und 2.155(8) Å (Mn1-O1) nicht äquivalent.

**Abb. 109.** Kristallstruktur von MOF **88**.

Das resultierende Netzwerk ist in Abb. 109 gezeigt. Die Kristallgitter bestehen aus über Mangan(II)-Ionen verbrückte Dicarbonsäureebenen. Das dabei entstehende dreidimensionale Netzwerk bildet die eigentliche Kristallstruktur. In Abb. 110 ist ein Dicarbonsäurelinker mit trigonalbipyramidalem (Mn1) und oktaedrischem (Mn2) Mangan(II)-Ionen zu sehen.

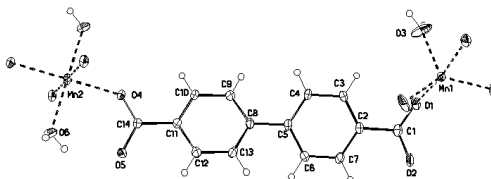


Abb. 110. Über einen Dicarbonsäurelinker verbrückte trigonalbipyramidale (Mn1) und oktaedrische (Mn2) Mangan(II)-Ionen.

Zur visuellen Darstellung der neuen Verbindung wurden bildgebene Verfahren mit atomarer Auflösung herangezogen. Dazu wurden Aufnahmen mit einem Scanning Tunneling Microscope angefertigt. Dafür wurden hochverdünnte Lösungen ($2 \cdot 10^{-9}$ mol/L) des Ligands und des Mangan(II)chlorids in Methanol vorbereitet. Danach wurden die beiden Lösungen vor der Messung vereinigt und auf Probenträger aus HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) aufgebracht, da Verbindungen mit aromatischen Bestandteilen durch π - π -Wechselwirkungen auf der Graphitoberfläche haften bleiben. Nach Verdunsten des Methanols wurden die Messungen durchgeführt. Abb. 111 zeigt eine STM-Aufnahme mit 500×500 nm und 200×200 nm-Ausschnitten, auf denen sich ein Strang fand. Auf diesen und auf den anderen Bildern mit einer höheren Auflösung lässt sich gut erkennen, dass sich tatsächlich die erwarteten linearen Stränge bilden.

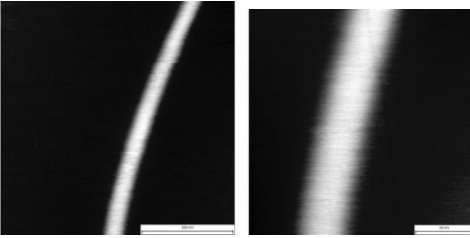


Abb. 111. Die STM-Aufnahme von MOF **88**.

Da die Auflösung bei AFM-Aufnahmen durch die Dimension des Cantilevers beschränkt ist, wurde zur Bestimmung des Durchmessers eines Stranges das Höhenprofil herangezogen.

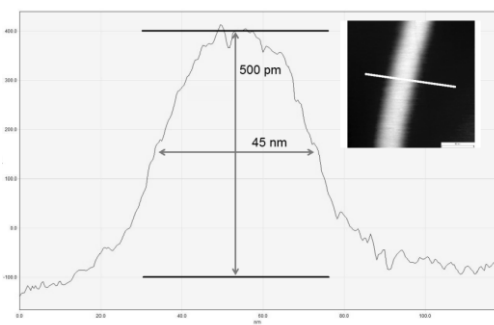


Abb. 112. Das Höhenprofil von MOF **82** und die Bestimmung des Durchmessers.

Das Höhenprofil zeigt für einen Strang des MOF **88** eine Höhe von 0.5 nm, wobei sich der Wert 45 nm für die Breite eines Stranges abschätzen lässt. (Abb. 112) Da sich aus den Röntgenmessungen für die Elementarzelle eine Breite von nur 0.6 nm und eine Länge von nur 5.3 nm ergeben, kann angenommen werden, dass sich hier möglicherweise einige Elementarzellen nebeneinander agglomeriert haben. Bei den STM-Aufnahmen zeigte sich die lineare Anordnung des MOF **88** deutlich. Außerdem wurde eine Tendenz zur Agglomeration mehrerer Elementarzellen beobachtet.

3 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnten durch verschiedene Reaktionen neuartige heterocyclische mesomere Betaine synthetisiert und untersucht werden. So wurden die neuen Vertreter der Klasse der kreuzkonjugierten mesomeren Betaine **47a**, **b** und **48a**, **b** synthetisiert. Das Betain **47a** wurde unter anderem mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es stellte sich heraus, dass aus der Abspaltung des acetylenischen Protons eine ungewöhnliche Mesomerie resultierte. Die Verbindungen **47a**, **b** und **48a**, **b** zeigen Merkmale sowohl der Substanzklasse der mesomeren Betaine, als auch die der *N*-heterocyclischen Carbene.

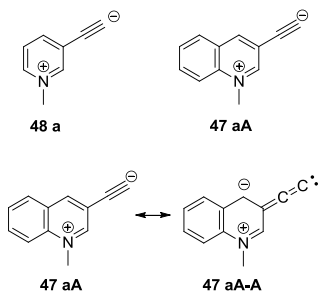


Abb. 113. Neue CCMB und deren Mesomeriemöglichkeiten.

Die elektronische Stabilisierung des betainischen Systems konnte durch die Einführung von verschiedenen Metallkationen erfolgen. So wurden unterschiedliche Metallkomplexe von **47a**, **b** und **48a**, **b** hergestellt. Aufgrund der Teilnahme der Metallkationen an der π -Konjugation weisen die entsprechenden Komplexe ungewöhnliche physikalische Eigenschaften auf. Die Komplexe **54** und **56a** zeigten in den NMR-Spektren eine starke Verschiebung der Signale der Kohlenstoffatome der Dreifachbindung ins Tieffeld: $\delta = 117.1$ und 113.6 ppm für das α - bzw. β -Kohlenstoffatom von **54**; $\delta = 108.1$ für das β -Kohlenstoffatom der Dreifachbindung von **56a**. Weiter lag die $C\equiv C$ -Strettschwingung (2023 cm^{-1}) von **54** im IR-Spektrum sehr nahe an der Region der CCC-Schwingungen von Allenylenen. Das Gleiche wurde auch für die beiden Silber(I)komplexe gezeigt.

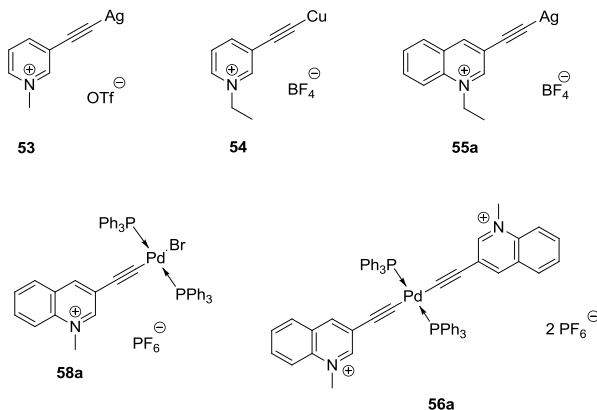


Abb. 114. Metallkomplexe der neuen CCMBs.

Ferner wurden neuartige mesomere Betaine mit einem größeren gemeinsamen π -Elektronen-System hergestellt. Die HOMO- und LUMO-Profile bestätigten die Zugehörigkeit der neuen Verbindungen zu der Klasse der kreuz-konjugierten mesomeren Betaine. So waren die positiven und negativen Ladungen in den Molekülen durch die Dreifachbindung getrennt. Diese Ladungstrennung sorgte für ein großes Dipolmoment (ca. 18 D) bei **73** – **77**. Weiterhin zeigten die Betaine **73**, **74**, **76**, **77** eine gewisse Photoaktivität bei den Fluoreszenzmessungen.

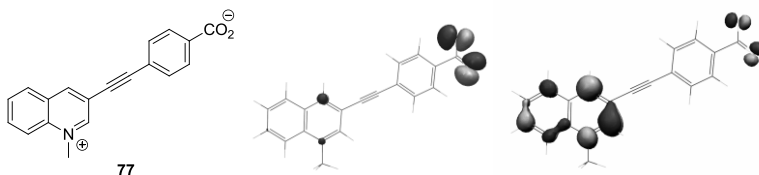


Abb. 115. Allgemeine Struktur der neuen CCMBs: 4-[(1-Methylchinolinium-3-yl)ethynyl]benzoat (**77**) (*links*) als ein Beispiel hierfür und dessen HOMO- (*Mitte*) und LUMO- (*rechts*) Profile.

In den Fluoreszenzspektren der Betaine ließ sich ein Übergang vom HOMO (Carboxylatgruppe) zu LUMO (Chinoliniumrest) erkennen. So wurde eine starke Fluoreszenz im langwelligen Bereich beobachtet.

Es wurde gezeigt, dass 2-[(1-Methylchinolinium-3-yl)ethynyl]benzoat (**75**) eine stark geknickte

Dreifachbindung mit einem Winkel von 148° haben soll, die sich zu Struktur Ω verwandelt. Dieses Ergebnis wurde nach Einreichen dieser Arbeit aber vor Drucklegung durch Batsyts (Röntgenstrukturanalyse) gefunden. Außerdem besaß die Struktur (75) mit dieser Besonderheit ein globales energetisches Minimum zwischen drei möglichen wasserstoffbrückengebundenen Spezies.

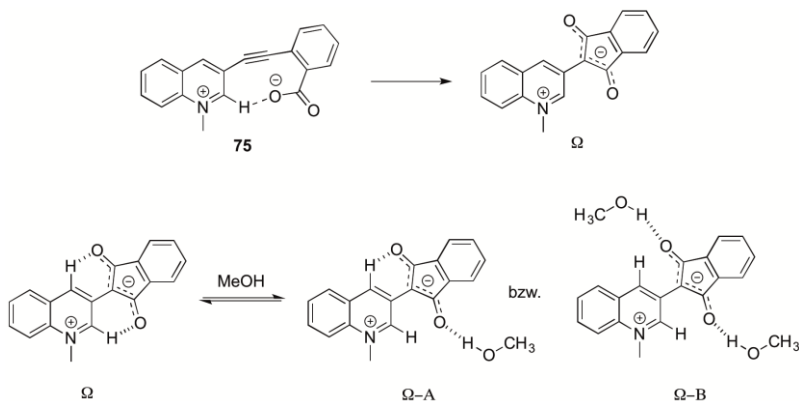


Abb. 116. Mögliche wasserstoffbrückengebundene Spezies von Ω .

Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit den physikalischen Eigenschaften der neuen CCMBs. Durch die Fluoreszenzmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln wurde eine starke negative Solvatochromie der neuen Betaine bestätigt. Für Ω wurde eine positive Solvatochromie beobachtet.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Hinweise

^1H -NMR-Spektroskopie (^1H -NMR): Die Proben wurden mit einem Avance 400 (400 MHz) und einem Avance 600 (600 MHz) NMR-Gerät der Firma Bruker vermessen. Die chemische Verschiebung (δ) wird in ppm angegeben. Als Lösungsmittel wurden deuteriertes Chloroform (CDCl_3), deuteriertes Dimethylsulfoxid ($\text{DMSO-}d_6$), deuteriertes Acetonitril (CD_3CN) und deuteriertes Methanol (CD_3OD) verwendet. Bei CDCl_3 und $\text{DMSO-}d_6$ diente Tetramethylsilan als interner Standard ($\delta = 0$ ppm). Bei $\text{DMSO-}d_6$, CD_3CN , CD_3OD wurden die Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 2.50$; 1.94 ; 3.31 ppm) kalibriert. Für die Spektren werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Dublett, t = Triplett, br = breites Signal. Die Kupplungskonstanten (J) werden in Hertz (Hz) angegeben.

^{13}C - NMR-Spektroskopie (^{13}C -NMR; DEPT; DEPT-Q): Zur Aufnahme der Spektren wurden die NMR-Geräte Avance 400 (100 MHz) und Avance 600 (150 MHz) der Firma Bruker verwendet. Die chemische Verschiebung (δ) wird in ppm angegeben. Mit der DEPT-135 oder DEPT-Q Methode konnten die Signalmultiplizitäten bestimmt werden. Dabei sind primäre und tertiäre Kohlenstoffatome mit „+“, sekundäre mit „-“ sowie quartäre mit „o“ bezeichnet worden.

^{31}P - NMR-Spektroskopie (^{31}P -NMR): Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einer Senderfrequenz von 243 MHz am NMR-Gerät Avance 600 gemessen, wobei 85 % Phosphorsäure als externer Standard diente.

Zur Signalzuordnung und Strukturaufklärung wurden zusätzlich zweidimensionale NMR-Spektren aufgenommen (H,H-COSY , HSQC , HMBC , H,H-NOESY).

IR-Spektroskopie: Für die Messungen der IR-Spektren wurde das FT-IR-Spektrometer ALPHA-T der Firma Bruker mit einem Platinum-ATR-Modul benutzt. Die Angabe der Schwingungsbanden erfolgt in cm^{-1} .

UV/VIS-Spektroskopie: Die Spektren wurden in einem Jasco V-650 aufgenommen. Die Messungen wurden in Glasküvetten der Firma Hellma des Typs QS-110 mit einer Schichtdicke von 10 mm durchgeführt. Bei den Werten handelt es sich um Wellenlängen in nm, bei denen ein

Maximum der Absorption vorliegt. Als Lösungsmittel dienten Tetrahydrofuran, Cyclohexan, DMSO, Dioxan, Methanol, Ethanol, *n*-Butanol oder Wasser.

Fluoreszenzspektroskopie: Die Spektren wurden in einem Jasco Spectrofluorometer FP-8500 aufgenommen. Die Messungen wurden in Glasküvetten der Firma Hellma des Typs QS-110 mit einer Schichtdicke von 10 mm durchgeführt. Bei den Werten handelt es sich um Wellenlängen in *nm*, bei denen ein Maximum der Absorption bzw. Fluoreszenz vorlag. Dabei dienten DMSO, THF, Ethanol, Methanol, *n*-Butanol und Cyclohexan als Lösungsmittel.

Massenspektrometrie: Für Massenspektren wurde das Varian GC3900 mit SAT2100T Massenspektrometer der Firma Varian bzw. das Varian 320-MS der Firma Varian eingesetzt. Angegeben sind die relativen Molekülmassen (*m/z*) sowie die relativen Intensitäten (%) der Signale bezogen auf den intensivsten Peak. ESI-MS-Spektren wurden mit einem Agilent LCMSD Series HP1100 der Firma Hewlett Packard bei einer Fragmentorspannung von 0 V aufgenommen.

Hochauflösende Massenspektrometrie: Die Spektren wurden mit einem Bruker Daltonik Tesla-Fourier transform-ion cyclotron resonance Massenspektrometer mit Elektrosprayionisation gemessen. Die Messungen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover durchgeführt. Die hochaufgelösten ESI-Spektren wurden entweder an einem „Micromass LCT“ der Firma Waters mit Lock-Spray-Einheit gekoppelt mit einer HPLC-Anlage „Alliance 2695“ (Waters) oder einem „Q-ToF Premier“ der Firma Waters gekoppelt mit einer UPLC Anlage „Acquity UPLC“ (Waters) gemessen.

TGA-Messungen: Die Messungen der Proben erfolgte am Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der TU Clausthal. Als Gerät diente ein Q 5000 IR der Firma TA Instruments.

DCS-Messungen: Die Messungen der Proben erfolgte am Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der TU Clausthal. Als Gerät diente das DSC Q 2000 der Firma TA Instruments.

Chromatographie: Die Dünnschichtchromatographie zur Reaktionskontrolle und Laufmittelbestimmung wurde auf kieselgelbeschichteten DC-Aluminiumplatten (Kieselgel 60

F254) der Firma Merck unter UV-Licht (254 und 366 nm) durchgeführt. Die Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel 60 (230-400 mesh) der Firma Merck durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung: Die Schmelzpunkte wurden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie mit einem Kalorimeter Perkin Elmer DSC 6 durchgeführt.

AFM- und STM-Messungen: AFM- und STM-Messungen wurden an Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien der TU Clausthal aufgenommen. Die Messungen wurden an einem VT AFM/STM der Firma Omicron bei Raumtemperatur und einem UHV Basisdruck von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar durchgeführt. Es wurden Cantilever aus Siliziumnitrid für das AFM-Gerät benutzt, die Spitzen des STM-Gerätes bestehen aus einer Platin-Iridium Legierung. Die Proben wurden auf eine HOPG-Oberfläche aufgebracht und nach der Entfernung des Lösungsmittels gemessen.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Clausthal durchgeführt. Die Werte sind relative Werte.

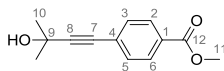
4.2 Versuche zu Kapitel 2.1.1

Allgemeine Vorschrift für Sonogashira-Hagihara Kupplung mit MEBYNOL

Die Reaktion wurde unter einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

Zu einer Lösung des (Hetero)arylhalogenides (10 mmol) in abs. Triethylamin (20 mL) wurden bei Raumtemperatur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ (1 mol%, 0.10 mmol, 70 mg) und CuI (1,5 mol%, 0.15 mmol, 29 mg) gegeben. Nach der Zugabe der Katalysatoren wurde 2-Methyl-3-butyne-2-ol (1.2 eq, 12 mmol, 1.2 mL) langsam zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluss für 2 – 5 Stunden gerührt und nach der Abkühlung mit Wasser versetzt. Das Gemisch wurde mit Chloroform bzw. Dichlormethan extrahiert. Nach der Trocknung über MgSO_4 wurde der Rückstand säulenchromatographisch getrennt. Als Laufmittel wurde das Petrolether – Ethylacetat – Gemisch(2:1) verwendet.

Methyl-4-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat (43a)



Aus 30.00 mmol (6.450 g) Methyl-4-brombenzoat wurden 29.20 mmol (6.36 g, 97%) Methyl-4-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat als gelber Feststoff gewonnen.

Smp.: 84 - 85 °C (Lit. 83.5 - 84 °C).¹⁰³

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.97 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 2.0$, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, C2-H, C6-H), 7.46 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 2.0$, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, C3-H, C5-H), 3.91 (s, 3H, C11-H, Me), 2.29 (s, 1H; OH), 1.63 (s, 6H, C10-H, Me) ppm.

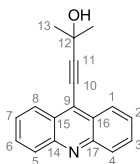
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 166.6 (o, C12), 131.6 (+, C3, C5), 129.5 (o, C1), 129.4 (+, C2, C6), 127.5 (C4), 96.8 (o, C8), 81.4 (o, C7), 65.6 (+, C9), 52.3 (+, C11), 31.4 (C10) ppm.

IR (ATR, cm⁻¹) 3432, 2993, 2983, 2950, 1711, 1602, 1434, 1404, 1273, 1174, 1166, 1106, 1097, 959, 906, 857, 836.

MS (EI-MS) [C₁₃H₁₄O₃] 218.2.

HRMS (ESI) [C₁₃H₁₄O₃ + H⁺] gef. 219.1018, ber. 219.1021.

4-(Acridin-9-yl)-2-methylbut-3-in-2-ol (43b)



Aus 15.00 mmol (3.870 g) 9-Bromacridin wurden 13.60 mmol (3.550 g, 91 %) 4-(Acridin-9-yl)-2-methylbut-3-in-2-ol als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 125 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.37 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 0.8$, $J_{\text{H,H}} = 1.2$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2H, C1-H, C8-H), 8.24 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 0.8$, $J_{\text{H,H}} = 1.2$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2H, C4-H, C5-H), 7.78 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.3$, $J_{\text{H,H}} = 6.5$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2H, C3-H, C6-H), 7.58 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.3$, $J_{\text{H,H}} = 6.5$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2H, C2-H, C7-H), 1.85 (s, 6H, C13-H) ppm.

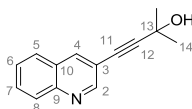
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 148.5 (o, C14, C17), 130.3 (+, C3, C6), 129.9 (+, C4, C5), 127.3 (o, C9), 126.6 (+, C1, C8), 126.6 (o, C15, C16), 126.5 (+, C2, C7), 109.8 (o, C11), 76.9 (o, C10), 66.2 (+, C12,), 31.6 (+, C13) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3369, 3058, 2980, 1558, 1516, 1417, 1224, 1154, 961, 732, 630.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}]$ 261.2.

HRMS (ESI) $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO} + \text{H}^+]$ gef. 262.1233, ber. 262.1232.

2-Methyl-4-(chinolin-3-yl)but-3-in-2-ol (43c)



Aus 24.00 mmol (5.000 g, 3.23 mL) 3-Bromchinolin wurden 23.03 mmol (4.86 g, 96 %) 2-Methyl-4-(chinolin-3-yl)but-3-in-2-ol als leicht gelb-brauner Feststoff erhalten.

Smp.: 112 – 113 °C (Lit. 112 – 113 °C).¹⁴⁹

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.95 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, C2-H), 8.29 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, C4-H), 8.10 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 0.8, J = 8.4 Hz, 1H, C8-H), 7.78 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 0.8, $J_{\text{H,H}}$ = 8.4 Hz, 1H, C5-H), 7.74 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 7.0, $J_{\text{H,H}}$ = 8.4 Hz, 1H, C7-H), 7.55 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 7.0, $J_{\text{H,H}}$ = 8.4 Hz, 1H, C6-H), 4.46 (br s, 1H, OH), 1.68 (s, 6H, C14-H) ppm.

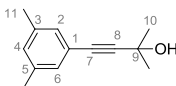
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 152.0 (+, C2), 146.4 (o, C9), 138.8 (+, C4), 130.2 (+, C7), 129.0 (+, C8), 127.6 (+, C5), 127.4 (+, C6), 127.3 (o, C10), 117.2 (o, C3), 98.2 (o, C12), 79.0 (o, C11), 65.2 (+, C13), 31.5 (+, C14) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3233, 2976, 2967, 2926, 1490, 1374, 1359, 1341, 1233, 1176, 1166, 1142, 963, 956, 911, 773, 751, 500, 463, 431.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}]$ 211.1.

HRMS (ESI) $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO} + \text{H}^+]$ gef. 212.1079, ber. 212.1075.

4-(3,5-Dimethylphenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol (43d)



Aus 5.00 mmol (925 mg) 1-Brom-3,5-dimethylbenzol wurden 4.60 mmol (867 mg, 92 %) 4-(3,5-Dimethylphenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol als leicht braunes Öl erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.05 (br s, 2H, C2-H, C6-H), 6.93 (br s, 1, C4-H), 2.27 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 0.4 Hz, 6H, C11-H), 1.61 (s, 6H, C10-H) ppm.

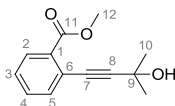
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 137.8 (o, C3, C5), 130.2 (+, C4), 129.4 (+, C2, C6), 122.3 (o, C1), 93.1 (o, C8), 82.5 (o, C7), 65.7 (+, C9), 31.6 (+, C10), 21.1 (+, C11) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3350, 2980, 2919, 1597, 1459, 1362, 1225, 1167, 1152, 968, 941, 848, 809, 689, 677, 543, 528, 486.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$] 188.1.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$] gef. 188.1201, ber. 188.1201.

Methyl-2-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat (43e)



Aus 5.41 mmol (1.163 g) Methyl-2-brombenzoat wurden 4.70 mmol (1.025 g, 87 %) Methyl-2-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat als leicht braunes Öl erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.97 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0, $J_{\text{H,H}}$ = 8.2 Hz, 2H, C2-H, C5-H), 7.46 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0, $J_{\text{H,H}}$ = 8.2 Hz, 2H, C3-H, C4-H), 3.92 (s, 3H, C12-H), 1.64 (s, 6H, C10-H) ppm.

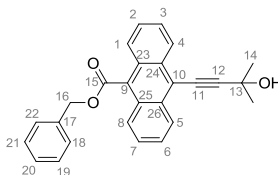
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 166.6 (o, C11), 133.9 (+, C5), 131.9 (+, C6), 131.6 (+, C4), 130.4 (+, C2), 127.9 (+, C3), 123.3 (o, C1), 96.8 (o, C8), 80.9 (o, C7), 65.6 (+, C9), 52.2 (+, C12), 31.4 (+, C10) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3287, 2981, 1716, 1363, 1285, 1251, 1162, 1130, 1081, 954, 755, 700, 553.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$] 218.1.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{Na}^+$] gef. 241.0833, ber. 241.0841.

Benzyl-10-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)anthracen-9-carboxylat (43f)



Aus 5.00 mmol (1.956 g) Benzyl-10-bromanthracen-9-carboxylat wurden 5.00 mmol (1.972 g, >99 %) Benzyl-10-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)anthracen-9-carboxylat als oranger Feststoff erhalten.

Smp.: 106 – 106.5 °C.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.52 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.7 Hz, 2H, C4-H, C5-H), 7.92 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.7 Hz, 2H, C1-H, C8-H), 7.59 – 7.47 (m, 6H, C2-H, C3-H, C6-H, C7-H, C18-H, C22-H), 7.45 – 7.35 (m, 3H, C19-H, C20-H, C21-H), 5.65 (s, 2H, C16-H), 1.84 (s, 6H, C14-H) ppm.

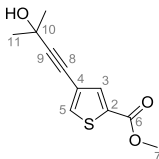
^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 169.2 (o, C15), 135.4 (o, C17), 131.8 (o, C24, C26), 128.7 (+, C19, C20, C21), 128.6 (+, C18, C22), 128.6 (o, C9), 127.7 (o, C23, C25), 127.0 (+, C4, C5), 126.9 (+, C2, C7), 126.6 (+, C3, C6), 125.3 (+, C1, C8), 119.6 (o, C10), 106.7 (o, C12), 84.0 (o, C11), 67.7 (-, C16), 65.5 (o, C13), 31.0 (+, C14) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3407, 3367, 3056, 3039, 2981, 2929, 1712, 1375, 1293, 1283, 1216, 1168, 1129, 1075, 1010, 953, 764, 750, 738, 696, 651, 578, 497.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_3$] 394.2.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_3 + \text{Na}^+$] gef. 417.1468, ber. 417.1467.

Methyl-4-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)thiophen-2-carboxylat (43g)



Aus 7.34 mmol (1.623 g) Methyl-4-bromthiophen-2-carboxylat wurden 7.23 mmol (1.622 g, 98 %) Methyl-4-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)thiophen-2-carboxylat als gelbliches Öl erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.75 (d, $J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H, C5-H), 7.57 (d, $J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H, C3-H), 3.89 (s, 3H, C7-H), 2.05 (s, 1H, OH), 1.60 (s, 6H, C11-H) ppm.

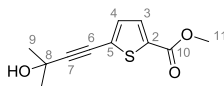
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 162.0 (o, C6), 135.9 (+, C5), 134.8 (+, C3), 133.4 (o, C2), 122.6 (o, C4), 94.0 (o, C9), 76.3 (o, C8) 65.6 (o, C11), 52.4 (+, C7), 31.1 (+, C11) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3408, 2980, 2952, 2931, 1710, 1538, 1442, 1423, 1362, 1351, 1285, 1254, 1190, 1151, 1073, 993, 951, 884, 862, 783, 748, 682, 670, 621, 572, 502, 436.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$] 224.1.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S} + \text{Na}^+$] gef. 247.0409, ber. 247.0405.

Methyl-5-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)thiophen-2-carboxylat (43h)



Aus 10.00 mmol (2.211 g) Methyl-5-bromthiophen-2-carboxylat wurden 9.21 mmol (2.066 g, 92 %) Methyl-5-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)thiophen-2-carboxylat als gelblicher Feststoff erhalten.

Smp.: 73 - 74 °C.

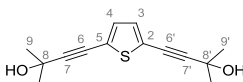
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.65 (d, $J_{\text{H,H}} = 4.0$ Hz, 1H, C3-H), 7.12 (d, $J_{\text{H,H}} = 4.0$ Hz, 1H, C4-H), 3.89 (s, 3H, C11-H), 2.06 (s, 1H, OH), 1.63 (s, 6H, C9-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 162.0 (o, C10), 133.8 (o, C2), 133.2 (+, C4), 132.3 (+, C3), 129.4 (o, C5), 100.0 (o, C7), 75.0 (o, C6), 65.8 (o, C8), 52.4 (+, C11), 31.2 (+, C9) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3215, 1695, 1525, 1445, 1337, 1265, 1254, 1219, 1192, 1136, 1099, 1032, 957, 831, 791, 744, 673, 577, 484, 430.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$] 224.1.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S} + \text{Na}^+$] gef. 247.0403, ber. 247.0405.

4,4'-(Thiophen-2,5-diyl)bis(2-methylbut-3-in-2-ol) (43i)

Aus 5.00 mmol (1.210 g) 2,5-Dibromthiophen wurden 4.98 mmol (1.237 g, >99 %) 4,4'-(Thiophen-2,5-diyl)bis(2-methylbut-3-in-2-ol) als weißer Feststoff erhalten.

Smp.: 133.6 °C.

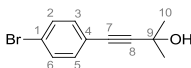
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.00 (s, 2H, C3-H, C4-H), 2.30 (br s, 2H, OH), 1.60 (s, 12H, C9-H, C9'-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 131.8 (+, C3, C4), 123.9 (o, C2, C5), 98.2 (o, C7, C7'), 75.1 (o, C6, C6'), 65.8 (o, C8, C8'), 31.3 (+, C9, C9') ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3321, 3230, 2977, 1378, 1361, 1260, 1201, 1150, 1039, 947, 890, 799, 769, 646, 575, 561, 550.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$] 248.1.

HRMS (EI) [$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$] gef. 248.0871, ber. 248.0871.

4-(4-Bromphenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol (43j)

Aus 3.00 mmol (849 mg) 1-Brom-4-iodbenzol wurden 2.22 mmol (530 mg, 74 %) 4-(4-Bromphenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol als leicht brauner Feststoff erhalten.

Smp.: 67 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.43 (dt, $J_{\text{H,H}} = 2.2$, $J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 2H, C2-H, C6-H), 7.27 (dt, $J_{\text{H,H}} = 2.2$, $J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 2H, C3-H, C5-H), 2.11 (s, 1H, OH), 1.61 (s, 6H, C10-H) ppm.

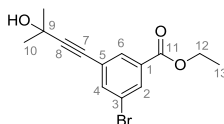
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 133.1 (+, C3, C5), 131.5 (+, C2, C6), 122.5 (o, C1), 121.7 (o, C4), 94.9 (o, C8), 81.2 (o, C9), 65.7 (o, C9), 31.4 (+, C10) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3282, 3201, 2978, 2932, 1468, 1393, 1374, 1360, 1259, 1144, 1071, 1010, 963, 904, 830, 817, 803, 511.

MS (EI-MS) $[C_{11}H_{11}BrO]$ 238.0.

HRMS (EI) $[C_{11}H_{11}BrO]$ gef. 237.9992, ber. 237.9993.

Ethyl-3-brom-5-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat (43k)



Aus 3.71 mmol (1.143 g) Ethyl 3,5-dibrombenzoat wurden bei der Reaktion mit 1.3 Äquivalenten des 2-Methyl-3-butyn-2-ols 3.60 mmol (1.120 g, 93 %) Ethyl-3-brom-5-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat als braunes Öl erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.09 (t, $J_{H,H}$ = 1.8 Hz, 1H, C2-H), 8.00 (t, $J_{H,H}$ = 1.8 Hz, 1H, C6-H), 7.72 (t, $J_{H,H}$ = 1.8 Hz, 1H, C4-H), 4.38 (q, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, C12-H), 1.62 (s, 6H, C10-H), 1.40 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, C13-H) ppm.

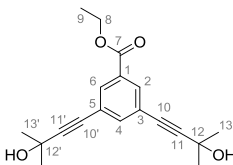
^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 164.7 (o, C11), 138.2 (+, C4), 132.3 (o, C1), 132.2 (+, C6), 131.3 (+, C2), 125.0 (o, C5), 122.1 (o, C3), 96.0 (o, C8), 79.9 (o, C7), 65.6 (o, C9), 61.7 (-, C12), 31.3 (+, C10), 14.3 (+, C13) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3443, 2981, 2936, 1724, 1560, 1435, 1366, 1289, 1184, 1168, 1111, 1022, 944, 882, 765, 729, 672.

MS (EI-MS) $[C_{14}H_{15}BrO_3]$ 310.0.

HRMS (EI) $[C_{14}H_{15}BrO_3]$ gef. 310.0206, ber. 310.0205.

Ethyl-3,5-bis(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat (43l)



Nach der Reaktion zwischen 4.45 mmol (1.373 g) Ethyl-3,5-dibrombenzoat und 2.3 Äquivalenten 2-Methyl-3-butyn-2-ol wurden 3.1 mmol (970 mg, 70 %) Ethyl-3,5-bis(3-

hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat als dunkel braunes Öl erhalten. Außerdem wurde 0.72 mmol (224 mg, 16 %) Ethyl 3-brom-5-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat als braunes Öl isoliert.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.99 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.6 Hz, 2H, C2-H, C6-H), 7.61 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 1.6 Hz, 1H, C4-H), 4.38 (q, $J_{\text{H,H}}$ = 7.1 Hz, 2H, C8-H), 2.05 (s, 2H, OH), 1.62 (s, 12H, C13-H, C13'-H), 1.40 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 7.1 Hz, 3H, C9-H) ppm.

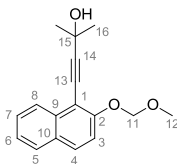
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 165.3 (o, C7), 138.4 (+, C4), 132.2 (+, C2, C6), 131.0 (o, C1), 123.5 (o, C3, C5), 95.3 (o, C11, C11'), 80.5 (o, C10, C10'), 65.6 (o, C12, C12'), 61.5 (-, C8), 31.4 (+, C13, C13'), 14.3 (+, C9) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3301, 2979, 2934, 1714, 1594, 1435, 1369, 1361, 1330, 1243, 1190, 1158, 1122, 1120, 1106, 1027, 949, 891, 857, 769, 676, 560.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4]$ 314.2.

HRMS (ESI) $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4 + \text{Na}^+]$ gef. 337.1417, ber. 337.1416.

4-[2-(Methoxymethoxy)naphthalin-1-yl]-2-methylbut-3-in-2-ol (43m)



Aus 2.13 mmol (570 mg) 1-Brom-2-(methoxymethoxy)naphthalin wurden 1.88 mmol (507 mg, 88%) 4-[2-(Methoxymethoxy)naphthalin-1-yl]-2-methylbut-3-in-2-ol als gelb-oranges Öl erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.21 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.5 Hz, 1H, C8-H), 7.80 – 7.75 (m, 2H, C4-H, C5-H), 7.54 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3, $J_{\text{H,H}}$ = 7.0, J = 8.5 Hz, 1H, C7-H), 7.41 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3, J = 7.0, J = 8.5 Hz, 1H, C6-H), 7.36 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.5 Hz, 1H, C3-H), 5.35 (s, 2H, C11-H), 3.58 (s, 3H, C12-H), 1.74 (s, 6H, C16-H) ppm.

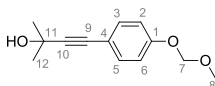
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 156.7 (o, C2), 134.4 (o, C9), 129.9 (+, C4), 129.4 (o, C10), 128.1 (+, C5), 127.3 (+, C8), 125.3 (+, C7), 124.8 (+, C6), 116.9 (+, C3), 108.2 (o, C1), 103.5 (o, C14), 95.7 (-, C11), 76.5 (o, C13), 66.0 (o, C15), 56.5 (o, C12), 31.7 (o, C16) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3409, 2978, 2930, 1591, 1506, 1251, 1145, 1072, 1029, 1007, 957, 919, 809, 749, 543.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3]$ 270.2.

HRMS (EI) $[\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3]$ gef. 270.1258, ber. 270.1256.

4-[4-(Methoxymethoxy)phenyl]-2-methylbut-3-in-2-ol (43n)



Aus 6.87 mmol (1.492 g) 1-Brom-4-(methoxymethoxy)benzol wurden 4.22 mmol (930 mg, 61 %) 4-[4-(Methoxymethoxy)phenyl]-2-methylbut-3-in-2-ol als braunes Öl erhalten.

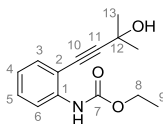
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.33 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 2.3$, $J_{\text{H,H}} = 2.5$, $J_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz, 2H, C3-H, C5-H), 6.96 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 2.3$, $J_{\text{H,H}} = 2.5$, $J_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz, 2H, C2-H, C6-H), 5.17 (s, 2H, C7-H). 3.47 (s, 3H, C8-H), 1.61 (s, 6H, C12-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 157.2 (o, C1), 133.1 (+, C3, C5), 117.3 (o, C4), 116.1 (+, C2, C6), 94.3 (-, C7), 92.6 (o, C10), 81.9 (o, C9), 65.7 (o, C11), 56.1 (+, C8), 31.6 (+, C12) ppm. IR (ATR, cm^{-1}) 3376, 2979, 2933, 1604, 1506, 1362, 1233, 1198, 1149, 1078, 960, 921, 905, 833, 605, 557.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3]$ 220.1.

HRMS (EI) $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3]$ gef. 220.1100, ber. 220.1099.

Ethyl-[2-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)phenyl]carbamate (43o)



Aus 5.00 mmol (1.221 g) Ethyl-(2-bromphenyl)carbamate wurden 1.43 mmol (364 mg, 29 %) Ethyl-[2-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)phenyl]carbamate als braunes Öl erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.12 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1H, NH), 7.35 (dd, $J_{\text{H,H}} = 1.0$, $J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, C6-H), 7.33 – 7.28 (m, 2H, C3-H, C5-H), 6.96 (td, $J_{\text{H,H}} = 1.0$, $J_{\text{H,H}} = 11.4$ Hz, 1H,

C4-H), 4.24 (q, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2H, C8-H), 1.67 (s, 6H, C13-H), 1.33 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, C9-H) ppm.

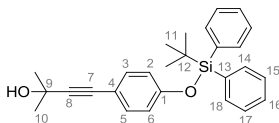
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.3$ (o, C7), 139.2 (o, C1), 131.7 (+, C3), 129.8 (+, C5), 122.4 (+, C4), 117.7 (+, C6), 110.8 (o, C2), 101.0 (o, C11), 77.4 (o, C10) 65.8 (o, C12), 61.4 (-, C8), 31.5 (+, C13), 14.6 (+, C9) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3395, 2980, 1736, 1717, 1580, 1518, 1447, 1304, 1235, 1207, 1161, 1058, 1039, 962, 752, 578, 543, 527.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3$] 247.1.

HRMS (EI) [$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3$] gef. 247.1208, ber. 247.1208.

4-[4-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)phenyl]-2-methylbut-3-in-2-ol (43p)



Aus 2.07 mmol (851 mg) (4-Bromphenoxy)(*tert*-butyl)diphenylsilan wurden 2.01 mmol (833 mg, 97%) 4-[4-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)phenyl]-2-methylbut-3-in-2-ol als leicht gelbliches Öl erhalten.

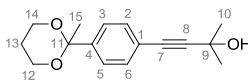
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.74 - 7.66$ (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.46 – 7.32 (m, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.15 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 2.0$, $J_{\text{H,H}} = 2.8$, $J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, 2H, C2-H, C6-H), 6.68 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 2.0$, $J_{\text{H,H}} = 2.8$, $J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, 2H, C3-H, C5-H), 1.56 (s, 6H, C10-H), 1.09 (s, 9H, C11-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.8$ (o, C1), 135.5 (+, C14, C18), 132.9 (+, C3, C5), 132.5 (o, C13), 130.0 (+, C16), 127.8 (+, C15, C17), 119.8 (+, C2, C6), 115.2 (o, C4), 92.4 (o, C8), 82.0 (o, C7), 65.6 (o, C9), 31.6 (+, C10), 26.5 (+, C11), 19.4 (+, C12) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3349, 2930, 1602, 1505, 1468, 1427, 1256, 1146, 1112, 1104, 963, 912, 838, 820, 741, 826, 698, 614, 500.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$] 414.1.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si} + \text{Na}^+$] gef. 437.1921, ber. 437.1913.

2-Methyl-4-[4-(2-methyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl]but-3-in-2-ol (43q)

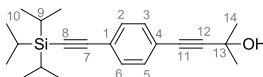
Aus 5.00 mmol (1.286 g) 2-(4-Bromphenyl)-2-methyl-1,3-dioxan wurden 4.70 mmol (1.224 g, 94 %) 2-Methyl-4-[4-(2-methyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl]but-3-in-2-ol als gelbliches Öl erhalten. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.45 (dt, $J_{\text{H,H}} = 1.8$, $J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 2H, C3-H, C5-H), 7.38 (dt, $J_{\text{H,H}} = 1.8$, $J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 2H, C2-H, C6-H), 3.91 – 3.84 (m, 2H, C12-H, C14-H), 3.79 – 3.70 (m, 2H, C12-H, C14-H), 2.18 – 2.05 (m, 1H, C13-H), 1.63 (s, 6H, C10-H), 1.49 (s, 3H, C15-H), 1.29 – 1.21 (m, 1H, C13-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 141.5 (o, C4), 132.0 (+, C2, C6), 126.8 (+, C3, C5), 122.1 (o, C1), 100.4 (o, C11), 94.1 (o, C8), 81.9 (o, C7), 65.6 (o, C9), 61.3 (-, C12, C14), 32.2 (+, C15), 31.5 (+, C10), 25.4 (-, C13) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3426, 2979, 2933, 2871, 1369, 1242, 1189, 1144, 1072, 963, 940, 899, 837, 612, 563, 279 ppm.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3]$ 260.2.

HRMS (ESI) $[\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3 + \text{H}^+]$ gef. 261.1494, ber. 261.1491.

2-Methyl-4-[4-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl]but-3-in-2-ol (37r)

Die Reaktion wurde unter einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

Zu einer Mischung aus 1-Brom-4-iodbenzol (3.00 mmol, 849 mg), CuI (3 mol %, 17 mg), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (2 mol %, 42 mg) in Triethylamin (40 mL) wurde (Triisopropylsilyl)acetylen (3.15 mmol, 0.71 mL) bei Raumtemperatur zugegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde 2-Methyl-3-butin-2-ol (5.00 mmol, 0.49 mL) langsam zugetropft und die Reaktion wurde für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gelassen. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde die Mischung mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan dreimal extrahiert. Die organischen Phasen wurden

vereinigt, mit Kochsalzlösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und das Rohrprodukt mittels Säulechromatographie (PE:EE - 2:1) gereinigt. Es wurden 2.73 mmol (930 mg, 91%) des Produktes als leicht braunes Öl isoliert.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.40 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.3$, $J_{\text{H,H}} = 1.9$, $J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 2H, C2-H, C3-H), 7.34 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.3$, $J_{\text{H,H}} = 1.9$, $J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 2-H, C5-H, C6-H), 1.62 (s, 6H, C14-H), 1.12 (s, 21H, C9-H, C10-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 131.9 (+, C3, C5), 131.4 (+, C2, C6), 123.4 (o, C4), 122.6 (o, C1), 106.6 (o, C8), 95.5 (o, C7), 92.6 (o, C12), 81.9 (o, C11), 65.7 (o, C13), 31.5 (+, C14), 18.7 (+, C10), 11.3 (+, C9) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 2941, 2891, 2863, 2026, 1738, 1480, 1462, 1437, 1365, 1230, 1217, 1186, 1159, 1094, 1072, 1028, 1015, 994, 918, 882, 837, 743, 667, 578, 512, 500, 455, 437.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{OSi}$] 340.3.

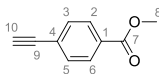
HRMS (EI) [$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{OSi}$] gef. 340.2220, ber. 340.2222.

Allgemeine Vorschrift für Synthese terminaler Acetylene

Die Reaktion wurde in einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

In einem Kolben wird das geschützte Acetylen (1 mmol) mit gepulvertem KOH (1 mmol, 56 mg) und K_3PO_4 (1 mmol, 213 mg) gemischt. Dann wird abs. Toluol (40 mL) hinzugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgefäß in einem vorgewärmten Ölbad platziert. Die Suspension wird unter Rückfluss intensiv gerührt bis kein Edukt (DC-Kontrolle) beobachtet werden kann. Hiernach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch eine kurze Kieselgelsäule abfiltriert. Der Rückstand wird mit Toluol gewaschen. Alle organischen Phasen werden vereinigt, und das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt.

Methyl-4-ethinylbenzoat (44a)



Aus 1.00 mmol (218 mg) Methyl-4-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat wurden 1.00 mmol (159 mg, >99%) Methyl-4-ethinylbenzoat als gelblicher Feststoff erhalten.

Smp.: 93 - 94 °C (Lit. 91 - 93 °C).¹⁰³

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.99 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 1.8$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2H, C3-H, C5-H), 7.55 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 1.8$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2H, C2-H, C6-H), 3.92 (s, 3H, C8-H), 3.23 (s, 1H, C10-H) ppm.

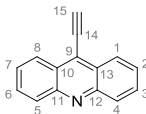
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 166.5 (o, C7), 132.1 (+, C3, C5), 130.1 (o, C1), 129.5 (+, C2, C6), 126.8 (o, C4), 82.8 (o, C9), 80.1 (+, C10), 52.3 (+, C8) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3242, 1701, 1434, 1310, 1277, 1192, 1174, 1108, 1017, 958, 859, 771, 719, 677, 528, 460.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$] 160.0.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2 + \text{Na}^+$] gef. 183.0429, ber. 183.0422.

9-Ethynylacridin (44b)



Aus 1.00 mmol (261 mg) 4-(Acridin-9-yl)-2-methylbut-3-in-2-ol wurden 0.94 mmol (190 mg, 94%) 9-Ethynylacridin als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 107 – 108 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.49 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2H, C1-H, C8-H), 8.25 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2H, C4-H, C5-H), 7.81 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 6.5$, $J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2H, C3-H, C6-H), 7.62 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 6.5$, $J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2H, C2-H, C7-H), 4.16 (s, 1H, C15-H) ppm.

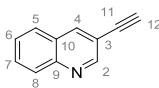
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 148.5 (o, C11, C12), 130.4 (+, C4, C5), 130.0 (+, C3, C6), 127.1 (o, C10, C13), 126.9 (+, C1, C8), 126.5 (+, C2, C7), 126.4 (o, C9) 92.4 (+, C15), 78.2 (o, C14) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3198, 1733, 1558, 1516, 1480, 1459, 1435, 1413, 1150, 749, 715, 687, 646, 626, 611, 569, 469.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}$] 203.1.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N} + \text{H}^+$] gef. 204.0815, ber. 204.0813.

3-Ethynylchinolin (44c)



Aus 1.00 mmol (211 mg) 2-Methyl-4-(chinolin-3-yl)but-3-in-2-ol wurden 0.95 mmol (145 mg, 95%) von 3-Ethynylchinolin als leicht brauner Feststoff erhalten.

Smp.: 80.5 – 81 °C (Lit. 82 - 83 °C).¹⁰⁴

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.95 (d, $J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, C2-H), 8.30 (d, $J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, C4-H), 8.10 (dd, $J_{\text{H,H}} = 0.8$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1H, C8-H), 7.79 (dd, $J_{\text{H,H}} = 0.8$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1H, C5-H), 7.74 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.3$, $J_{\text{H,H}} = 6.9$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1H, C7-H), 7.57 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.3$, $J_{\text{H,H}} = 6.9$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1H, C6-H), 3.28 (s, 1H, C12-H) ppm.

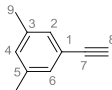
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 152.3 (+, C2), 147.1 (o, C9), 139.4 (+, C4), 130.4 (+, C8), 129.5 (+, C7), 127.6 (+, C6), 127.4 (+, C5), 127.0 (o, C10), 116.3 (o, C3), 81.0 (o, C11), 80.5 (+, C12) ppm.

IR (ATR, cm⁻¹) 3160, 2921, 2852, 2092, 1568, 1488, 1456, 1329, 1121, 978, 912, 774, 747, 700, 684, 539, 511, 476, 433.

MS (EI-MS) [C₁₁H₇N] 153.0.

HRMS (ESI) [C₁₁H₇N + H⁺] gef. 154.0657, ber. 154.0657.

1-Ethynyl-3,5-dimethylbenzol (44d)



Aus 0.66 mmol (124 mg) 4-(3,5-Dimethylphenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol wurden 0.65 mmol (85 mg, 99%) 1-Ethynyl-3,5-dimethylbenzol als leicht braunes Öl erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.12 (br. s, 2H, C2-H, C6-H), 6.98 (br. s, 1H, C4-H), 3.00 (s, 1H, C8-H), 2.29 (d, $J = 0.8$ Hz, 6H, C9-H) ppm.

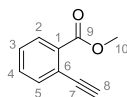
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.9 (o, C3, C5), 130.7 (+, C4), 129.8 (+, C2, C6), 121.7 (o, C1), 84.0 (o, C7), 76.4 (+, C8), 21.1 (+, C9) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3293, 2919, 2862, 1600, 1571, 1461, 1377, 1256, 1108, 1037, 849, 839, 808, 689, 677, 645, 609, 643.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}$] 130.0.

HRMS (EI) [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}$] gef. 130.0782, ber. 130.0782.

Methyl-2-ethynylbenzoat (44e)



Aus 2.00 mmol (436 mg) Methyl 2-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat wurden 1.59 mmol (255 mg, 80%) Methyl-2-ethynylbenzoat als leicht braunes Öl erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.99 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 1.8$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2H, C2-H, C6-H), 7.55 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 1.8$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2H, C3-H, C5-H), 3.92 (s, 3H, C10-H), 3.20 (s, 1H, C8-H) ppm.

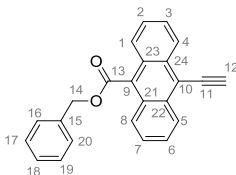
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 166.4 (o, C9), 138.0 (+, C4), 132.5 (o, C1), 131.7 (+, C2), 130.3 (+, C3), 128.5 (+, C5), 122.7 (o, C6), 82.3 (+, C8), 82.0 (o, C7), 52.2 (+, C10) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3262, 2951, 1722, 1594, 1567, 1483, 1432, 1293, 1273, 1254, 1189, 1129, 1078, 1041, 756, 699, 660, 639.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$] 159.9.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2 + \text{Na}^+$] gef. 183.0418, ber. 183.0422.

Benzyl-10-ethynylanthracen-9-carboxylat (44f)



Aus 0.95 mmol (376 mg) Benzyl-10-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)anthracen-9-carboxylat wurden 0.86 mmol (290 mg, 91%) Benzyl-10-ethynylanthracen-9-carboxylat als brauner

Feststoff erhalten.

Smp.: 144.5 - 145°C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.61 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.0$, $J_{\text{H,H}} = 1.2$, $J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 2H, C1-H, C8-H), 7.93 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.0$, $J_{\text{H,H}} = 1.2$, $J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 2H, C4-H, C5-H), 7.62 – 7.48 (m, 7H), 7.44 – 7.34 (m, 4H), 5.65 (s, 2H, C14-H), 4.04 (s, 1H, C12-H) ppm.

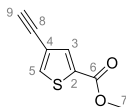
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 169.2 (o, C13), 135.4 (o, C15), 132.5 (o, C22, C24), 129.3 (o, C9), 128.76 (+, C16, C20), 128.74 (+, C17, C19), 128.7 (+, C18), 127.7 (o, C21, C23), 127.2 (+, C4, C5), 127.0 (+, C2, C7), 126.8 (+, C3, C6), 124.4 (+, C1, C8), 119.0 (o, C10), 89.7 (o, C11), 79.8 (+, C12), 67.7 (-, C14) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3255, 3066, 1705, 1441, 1289, 1209, 1166, 1011, 960, 768, 743, 723, 691, 664, 652, 612, 577, 458, 425.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2]$ 336.2.

HRMS (ESI) $[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{Na}^+]$ gef. 359.1051, ber. 359.1048.

Methyl-4-ethynylthiophen-2-carboxylat (44g)



Aus 1.00 mmol (224 mg) Methyl-4-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)thiophen-2-carboxylat wurden 0.78 mmol (130 mg, 78%) Methyl-4-ethynylthiophen-2-carboxylat als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 75 – 76 °C.

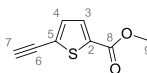
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.80 (d, $J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1H, C5-H), 7.67 (d, $J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1H, C3H), 3.89 (s, 3H, C7-H), 3.06 (s, 1H, C9-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 161.9 (o, C6), 136.0 (+, C5), 135.9 (+, C3), 133.6 (o, C2), 122.0 (o, C4), 77.7 (+, C9), 77.6 (o, C8) 52.4 (+, C7) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3256, 3093, 1703, 1537, 1435, 1415, 1252, 1153, 1071, 966, 874, 899, 786, 745, 684, 651, 613, 436.

MS (EI-MS) $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{S}]$ 166.0.

HRMS (EI) $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{S}]$ gef. 166.0088, ber. 166.0088.

Methyl-5-ethynylthiophen-2-carboxylate (44h)

Aus 1.00 mmol (224 mg) Methyl-5-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)thiophen-2-carboxylat wurden 0.81 mmol (135 mg, 81 %) Methyl-5-ethynylthiophen-2-carboxylat als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 87 - 88 °C.

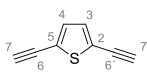
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.65 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 4.0 Hz, 1H, C3-H), 7.22 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 4.0 Hz, 1H, C4-H), 3.89 (s, 3H, C9-H), 3.46 (s, 1H, C7-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 161.8 (o, C8), 134.4 (o, C2), 134.3 (+, C3), 133.0 (+, C4), 128.5 (o, C5), 83.7 (+, C7), 76.2 (o, C6), 52.4 (o, C9) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3215, 1695, 1524, 145, 1336, 1265, 1253, 1219, 1191, 1135, 1098, 1032, 956, 831, 790, 743, 672, 577, 484, 430.

MS (EI-MS) $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{S}]$ 166.0.

HRMS (EI) $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{S}]$ gef. 166.0088, ber. 166.0088.

2,5-Diethynylthiophen (44i)

Aus 1.00 mmol (248 mg) 4,4'-(Thiophen-2,5-diyl)bis(2-methylbut-3-in-2-ol) wurden 0.99 mmol (131 mg, >99 %) 2,5-Diethynylthiophen als gelbes Öl erhalten.

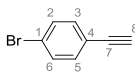
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.11 (s, 2H, C3-H, C4-H), 3.35 (s, 2H, C7-H, C7'-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 132.7 (+, C3, C4), 123.7 (o, C2, C5), 82.1 (+, C7, C7'), 76.3 (o, C6, C6') ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3288, 2102, 1436, 1213, 1144, 1131, 1027, 1011, 805, 698, 664, 603, 541, 437.

MS (EI-MS) $[\text{C}_8\text{H}_4\text{S}]$ 132.0.

HRMS (EI) $[\text{C}_8\text{H}_4\text{S}]$ gef. 132.0035, ber. 132.0034.

1-Brom-4-ethinylbenzol (44j)

Aus 1.00 mmol (239 mg) 4-(4-Bromphenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol wurden 0.84 mmol (152 mg, 84 %) 1-Brom-4-ethinylbenzol als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 63 - 64 °C.

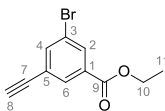
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.46 (dt, $J_{\text{H,H}} = 2.1$, $J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 2H, C2-H, C6-H), 7.35 (dt, $J_{\text{H,H}} = 2.1$, $J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 2H, C3-H, C5-H), 3.12 (s, 1H, C8-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 133.6 (+, C3, C5), 131.6 (+, C2, C6), 123.2 (o, C1), 121.1 (o, C4), 82.6 (o, C7), 78.4 (+, C8) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3260, 1583, 1482, 1395, 1231, 1067, 1009, 818, 671, 632, 616, 523.

MS (EI-MS) [$\text{C}_8\text{H}_5\text{Br}$] 179.9.

HRMS (EI) [$\text{C}_8\text{H}_5\text{Br}$] gef. 179.9575, ber. 179.9575.

Ethyl-3-brom-5-ethinylbenzoat (44k)

Aus 0.73 mmol (220 mg) Ethyl-3-bromo-5-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat wurden 0.51 mmol (126 mg, 70 %) Ethyl-3-brom-5-ethinylbenzoat als gelb-oranges Öl erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.14 (t, $J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, C2-H), 8.07 (t, $J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, C6-H), 7.79 (t, $J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, C4-H), 4.39 (q, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2H, C10-H), 3.17 (s, 1H, C8-H), 1.40 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, C11-H) ppm.

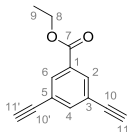
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 164.5 (o, C9), 138.7 (+, C4), 132.8 (+, C2), 132.4 (o, C1), 131.7 (+, C6), 124.3 (o, C5), 122.2 (o, C3), 81.2 (o, C7), 79.5 (+, C8), 61.7 (-, C10), 14.3 (+, C11) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3293, 3073, 2979, 1719, 1565, 1428, 1366, 1275, 1239, 1191, 1110, 1022, 883, 828, 765, 730, 669, 627.

MS (EI-MS) $[C_{11}H_9BrO_2]$ 252.1.

HRMS (EI) $[C_{11}H_9BrO_2]$ gef. 251.9786, ber. 251.9786.

Ethyl-3,5-diethynylbenzoat (44l)



Aus 1.00 mmol (315 mg) Ethyl-3,5-bis(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)benzoat wurden 0.76 mmol (139 mg, 76 %) von Ethyl-3,5-diethynylbenzoat als blass gelber Feststoff erhalten. Smp.: 101°C.

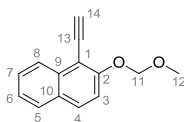
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.12 (d, $J_{H,H}$ = 1.5 Hz, 2H, C2-H, C6-H), 7.76 (t, $J_{H,H}$ = 1.5 Hz, 1H, C4-H), 4.39 (q, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, C8-H), 3.14 (s, 2H, C11-H, C11'-H), 1.40 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, C9-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 165.0 (o, C7), 139.2 (+, C4), 133.2 (+, C2, C6), 131.2 (o, C1), 123.0 (o, C3, C5), 81.7 (o, C10, C10'), 78.9 (+, C11, C11'), 61.6 (-, C8), 14.3 (+, C9) ppm. IR (ATR, cm^{-1}) 3288, 3267, 2986, 1710, 1587, 1437, 1366, 1303, 1220, 1111, 1026, 931, 899, 756, 668, 633, 455.

MS (EI-MS) $[C_{13}H_{10}O_2]$ 198.0.

HRMS (EI) $[C_{13}H_{10}O_2]$ gef. 198.0682, ber. 198.0681.

1-Ethynyl-2-(methoxymethoxy)naphthalin (44m)



Aus 0.15 mmol (40 mg) 4-[2-(Methoxymethoxy)naphthalin-1-yl]-2-methylbut-3-in-2-ol wurden 0.13 mmol (28 mg, 87 %) 1-Ethynyl-2-(methoxymethoxy)naphthalin als leicht braunes Öl erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.30 (d, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1H, C8-H), 7.81 (t, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 2H,

C4-H, C5-H), 7.56 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.3$, $J_{\text{H,H}} = 6.9$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1H, C7-H), 7.45 – 7.38 (m, 2H, C3-H, C6-H), 5.39 (s, 2H, C11-H), 3.72 (s, 1H, C14-H), 3.57 (s, 3H, C12-H) ppm.

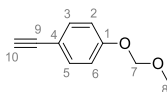
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.7$ (o, C2), 134.7 (o, C9), 130.5 (+, C4), 129.2 (o, C10), 128.1 (+, C5), 127.5 (+, C8), 125.4 (+, C7), 124.8 (+, C6), 116.2 (+, C3), 95.4 (-, C11), 86.4 (+, C14), 78.1 (o, C13), 56.4 (+, C12) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3281, 2954, 2923, 2901, 1621, 1588, 1505, 1465, 1268, 1197, 1146, 1084, 1059, 1006, 919, 901, 808, 747.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$] 212.1.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{H}^+$] gef. 213.0923, ber. 213.0916.

1-Ethynyl-4-(methoxymethoxy)benzol (44n)



Aus 1.00 mmol (220 mg) 4-[4-(Methoxymethoxy)phenyl]-2-methylbut-3-in-2-ol wurden 0.96 mmol (156 mg, 96 %) 1-Ethynyl-4-(methoxymethoxy)benzol als gelbliches Öl erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.42$ (dt, $J_{\text{H,H}} = 2.4$, $J_{\text{H,H}} = 9.2$ Hz, 2H, C2-H, C6-H), 6.98 (dt, $J_{\text{H,H}} = 2.4$, $J_{\text{H,H}} = 9.2$ Hz, 2H, C3-H, C5-H), 5.17 (s, 2H, C7-H), 3.47 (s, 3H, C8-H), 3.00 (s, 1H, C10-H) ppm.

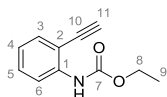
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.6$ (o, C1), 133.6 (+, C3, C5), 116.1 (+, C2, C6), 115.4 (o, C4), 94.3 (-, C7), 83.5 (o, C9), 76.1 (+, C10), 56.1 (+, C8) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3287, 2956, 2934, 2900, 1603, 1505, 1234, 1199, 1171, 1150, 1077, 987, 921, 833, 654, 605, 537.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$] 162.0.

HRMS (EI) [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$] gef. 162.0681, ber. 162.0681.

Ethyl-(2-ethynylphenyl)carbamat (44o)



Aus 0.73 mmol (177 mg) Ethyl-(2-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)phenyl)carbamat wurden 0.65 mmol (123 mg, 89 %) Ethyl-(2-ethinylphenyl)carbamat als gelbes Öl nach der säulechromatographischen Reinigung (PE : EE – 2 : 1) erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.17 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.0 Hz, 1H, C6-H), 7.43 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 8.0 Hz, 1H, C3-H), 7.41 – 7.32 (m, 2H, C5-H, NH), 6.98 (td, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 11.4 Hz, 1H, C4-H), 4.25 (q, $J_{\text{H,H}}$ = 7.2 Hz, 2H, C8-H), 3.48 (s, 1H, C11-H), 1.33 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 7.2 Hz, 3H, C9-H) ppm.

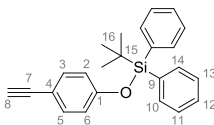
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 153.3 (o, C7), 139.9 (o, C1), 132.2 (+, C3), 130.3 (+, C5), 122.4 (+, C4), 117.7 (+, C6), 110.1 (o, C2), 84.2 (+, C11), 79.2 (o, C10), 61.5 (-, C8), 14.6 (+, C9) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3400, 3282, 2981, 1729, 1579, 1414, 1446, 1303, 1208, 1056, 1040, 752, 667, 584, 551, 480.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$] 189.1.

HRMS (EI) [$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$] gef. 189.0791, ber. 189.0790.

***tert*-Butyl(4-ethinylphenoxy)diphenylsilan (44p)**



Aus 0.12 mmol (50 mg) of 4-[4-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)phenyl]-2-methylbut-3-in-2-ol wurden 0.12 mmol (43 mg, >99 %) von *tert*-Butyl(4-ethinylphenoxy)-diphenylsilan als gelbes Öl erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.74 – 7.66 (m, 4H_{arom}), 7.46 – 7.33 (m, 6H_{arom}), 7.23 (dt, $J_{\text{H,H}}$ = 2.3, $J_{\text{H,H}}$ = 8.9 Hz, 2H, C2-H, C6-H), 6.69 (dt, $J_{\text{H,H}}$ = 2.3, $J_{\text{H,H}}$ = 8.9 Hz, 2H, C3-H, C5-H), 2.94 (s, 1H, C8-H), 1.09 (s, 9H, C16-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 158.2 (o, C1), 135.5 (+, C10, C14), 133.4 (+, C3, C5), 132.5 (o, C9), 130.1 (+, C12), 127.9 (+, C11, C13), 119.8 (+, C2, C6), 114.6 (o, C4), 83.8 (o, C7), 75.7 (+, C8), 26.5 (+, C16), 19.5 (+, C15) ppm.

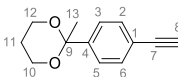
IR (ATR, cm^{-1}) 2858, 1602, 1503, 1428, 1256, 1168, 1113, 911, 836, 821, 784, 740, 698, 632,

606, 538, 502.

MS (EI-MS) $[C_{24}H_{24}OSi]$ 356.2.

HRMS (EI) $[C_{24}H_{24}OSi]$ gef. 356.1594, ber. 356.1596.

2-(4-Ethynylphenyl)-2-methyl-1,3-dioxan (44q)



Aus 1.00 mmol (260 mg) 2-Methyl-4-[4-(2-methyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl]but-3-in-2-ol wurden 0.86 mmol (174 mg, 86 %) 2-(4-Ethynylphenyl)-2-methyl-1,3-dioxan als braunes Öl erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.53 (dt, $J_{H,H} = 1.7$, $J_{H,H} = 8.4$ Hz, 2H, C3-H, C5-H), 7.40 (dt, $J_{H,H} = 1.7$, $J_{H,H} = 8.4$ Hz, 2H, C2-H, C6-H), 3.92 – 3.70 (m, 4H, C10-H, C12-H), 3.08 (s, 1H, C8-H), 2.20 – 2.04 (m, 1H, C11-H), 1.49 (s, 3H, C13-H), 1.30 – 1.22 (m, 1H, C11-H) ppm.

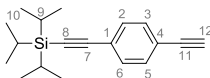
^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 142.2 (o, C4), 132.6 (+, C2, C6), 126.9 (+, C3, C5), 121.5 (o, C1), 100.3 (o, C9), 83.4 (o, C7), 77.3 (+, C8), 61.3 (-, C10, C12), 32.2 (-, C11), 25.4 (+, C13) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3235, 2990, 2968, 2659, 2935, 2867, 1369, 1240, 1187, 1174, 1142, 1127, 1073, 1051, 967, 935, 839, 694, 621, 580, 555, 527, 490.

MS (EI-MS) $[C_{13}H_{14}O_2]$ 202.0.

HRMS (EI) $[C_{13}H_{14}O_2]$ gef. 202.0994, ber. 202.0994.

[(4-Ethynylphenyl)ethynyl]triisopropylsilan (44r)



Aus 1.00 mmol (341 mg) 2-Methyl-4-4-(((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl]but-3-in-2-ol wurden 0.93 mmol (263 mg, 93 %) [(4-Ethynylphenyl)ethynyl]triisopropylsilan als braunes Öl erhalten.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.41 (s, 4H, C2-H, C3-H, C5-H, C6-H), 3.15 (s, 1H, C12-H), 1.13 (s, 21H, C9-H, C10-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 131.9 (+, C2, C3, C5, C6), 124.0 (o, C4), 121.9 (o, C1), 106.4 (o, C7), 93.0 (o, C8), 83.3 (o, C11), 78.9 (+, C12), 18.7 (+, C10), 11.3 (+, C9) ppm.

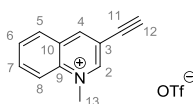
IR (ATR, cm^{-1}) 3301, 2942, 2864, 2154, 1494, 1462, 1220, 996, 881, 835, 736, 652, 549, 454.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Si}]$ 282.2.

HRMS (EI) $[\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Si}]$ gef. 282.1801, ber. 282.1803.

4.3 Versuche zu Kapitel 2.1.2

3-Ethynyl-1-methylchinoliniumtriflat (45a-OTf)



Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zu einer Lösung von 3-Ethynylchinolin (5 mmol, 765 mg) in abs. Dichlormethan (10 mL) wurde bei 0 °C Methyltriflat (5 mmol, 0.60 mL) zugetropft. Danach wurde Kühlung entfernt, und wurde das Reaktionsgemisch für 2 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Nach dieser Zeit wurde das Produkt abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Nach der Trocknung ergab sich das Produkt (1.460 g, 4.70 mmol, 94 %) als grauer Feststoff.

Smp.: 182.3 °C.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 9.78 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3 Hz, 1H, C2-H), 9.46 (s, 1H, C4-H), 8.52 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C8-H), 8.43 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C5-H), 8.32 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 7.0, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C7-H), 8.10 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 0.7, $J_{\text{H,H}}$ = 7.0, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C6-H), 4.94 (s, 1H, C12-H), 4.62 (s, 3H, C13-H) ppm.

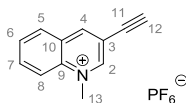
^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 152.3 (+, C2), 148.9 (+, C4), 137.5 (o, C9), 136.2 (+, C7), 130.6 (+, C6), 130.2 (+, C5), 128.6 (o, C10), 119.2 (+, C8), 116.0 (o, C3), 87.1 (+, C12), 77.4 (o, C11), 45.4 (+, C13) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3256, 3052, 2121, 1521, 1253, 1224, 1143, 1027, 777, 619, 572, 516, 433.

MS (ESI-MS) $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}]$: 168.1.

HR-ESI-MS $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}]$: gef. 168.0814, ber. 168.0813.

3-Ethynyl-1-methylchinoliniumhexafluorophosphat (45a-PF6)



Eine gesättigte Lösung von 3-Ethynyl-1-methylchinolinium triflat (1 Äq.) in Methanol wurde mit der gesättigten Lösung von Ammoniumhexafluorophosphat (1.5 Äq) in Wasser versetzt. Das ausfallende Produkt wurde abfiltriert mit Wasser gewaschen und anschließend bei 110 °C getrocknet. Es ergab sich das Produkt (quant.) als leicht gelber Feststoff.

Smp.: 223.3 °C.

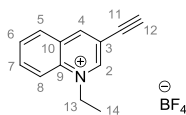
^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.78 (s, 1H, C2-H), 9.45 (s, 1H, C4-H), 8.51 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C8-H), 8.42 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C5-H), 8.31 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3, $J_{\text{H,H}}$ = 7.1, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C7-H), 8.09 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C6-H), 4.93 (s, 1H, C12-H), 4.61 (s, 3H, C13-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 152.3 (+, C2), 148.9 (+, C4), 137.5 (o, C9), 136.2 (+, C7), 130.6 (+, C6), 130.2 (+, C5), 128.6 (o, C10), 119.1 (+, C8), 116.0 (o, C3), 87.1 (+, C12), 77.4 (o, C11), 45.4 (+, C13) ppm.

MS (ESI-MS) $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}]$: 168.1.

HR-ESI-MS $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}]$: gef. 168.0814, ber. 168.0813.

1-Ethyl-3-ethynylchinoliniumtetrafluorborat (45b)



Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zu einer Lösung von 3-Ethynylchinolin (2.00 mmol, 306 mg) in abs. Dichlormethan (4 mL) wurde bei 0 °C Meerweins Reagenz (2.5 mL als 1 M Lösung in Dichlormethan) zugetropft. Danach wurde die Kühlung entfernt, und das Reaktionsgemisch für 2 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Nach dieser Zeit wurde das Produkt abfiltriert und mit

Dichlormethan gewaschen. Nach der Trocknung ergab sich das Produkt (475 mg, 1.77 mmol, 88 %) als gelber Feststoff.

Smp.: 102.1 °C.

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ = 9.29 (s, 1H, C2-H), 9.18 (s, 1H, C4-H), 8.44 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C8-H), 8.35 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C5-H), 8.29 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C7-H), 8.06 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C6-H), 5.02 (q, $J_{\text{H,H}}$ = 7.3 Hz, 2H, C13-H), 3.99 (s, 1H, C12-H) 1.71 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 7.3 Hz, 3H, C14-H) ppm.

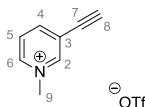
^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN): δ = 150.5 (+, C2), 149.4 (+, C4), 136.8 (o, C9), 136.6 (+, C7), 130.7 (+, C5), 130.5 (+, C6), 129.4 (o, C10), 118.3 (+, C8), 116.7 (o, C3) 84.7 (+, C12), 76.0 (o, C11), 54.0 (-, C13), 14.0 (+, C14) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3276, 1517, 825, 808, 771, 756, 700, 677, 555, 498, 443.

MS (ESI-MS) [$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}$]: 182.1.

HR-ESI-MS [$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}$]: gef. 182.0973, ber. 182.0973.

3-Ethynyl-1-methylpyridiniumtriflat (46a)



Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zu einer Lösung von 3-Ethynylpyridin (2 mmol, 206mg) in abs. Dichlormethan (6 mL) wurde bei 0 °C Methyltriflat (1 Äq.) zugetropft. Nach der Zugabe wurde die Reaktion für 2 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Nach der Trocknung ergab sich das Produkt (1.82 mmol, 485 mg, 91 %) als braunes Pulver.

Smp.: 95.8 °C.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 9.28 (s, 1H, C2-H), 8.98 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 6.1 Hz, 1H, C4-H), 8.67 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.0 Hz, 1H, C6-H), 8.13 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 6.1, $J_{\text{H,H}}$ = 8.0 Hz, 1H, C5-H), 4.94 (s, 1H, C8-H), 4.33 (s, 3H, C9-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 148.3 (+, C2), 147.0 (+, C4), 145.4 (+, C6), 127.6 (+, C5),

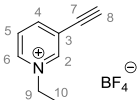
121.9 (o, C3), 88.5 (+, C8), 76.9 (o, C7), 48.2 (+, C9) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3203, 3080, 2115, 1504, 1248, 1222, 1154, 1025, 808, 757, 670, 633, 572, 515.

MS (ESI-MS) [$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}$]: 118.0.

HR-ESI-MS [$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}$]: gef. 118.0651, ber. 118.0657.

3-Ethynyl-1-ethylpyridiniumtetrafluorborat (46b)



Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zu einer Lösung von 3-Ethynylpyridin (2 mmol, 206mg) in abs. Dichlormethan (10 mL) wurde bei 0 °C Meerweins Reagenz (2 mL als 1 M Lösung in Dichlormethan) zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Reaktion für 3 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Nach der Trocknung ergab sich das Produkt (1.32 mmol, 287 mg, 65 %) als hell braunes Pulver.

Smp.: 97.1 °C.

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ = 8.85 (s, 1H, C2-H), 8.69 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 6.3Hz, 1H, C4-H), 8.51 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.1, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 8.2 Hz, 1H, C6-H), 8.01 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 6.3, $J_{\text{H,H}}$ = 8.2 Hz, 1H, C5-H), 4.56 (q, $J_{\text{H,H}}$ = 7.4 Hz, 2H, C9-H), 3.99 (s, 1H, C8-H), 1.58 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 7.4 Hz, 3H, C10-H) ppm.

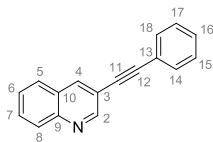
^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN): δ = 148.8 (+, C2), 147.9 (+, C4), 144.8 (+, C6), 129.3 (+, C5), 124.6 (o, C3), 87.5 (o, C7), 76.7 (+, C8), 58.8 (-, C9), 16.3 (+, C10) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3262, 3098, 2111, 1500, 1454, 1203, 1049, 1023, 824, 680, 522.

MS (ESI-MS) [$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}$]: 132.1.

HR-ESI-MS [$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}$]: gef. 132.0808, ber. 132.0813.

3-(Phenylethynyl)chinolin (50)



Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

3-Bromchinolin (2 mmol, 416 mg) wurde in abs. Triethylamin (10 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Dann wurden zu dieser Lösung bei dieser Temperatur Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (21 mg, 0.03 mmol) und Kupfer(I)iodid (8 mg, 0.04 mmol) zugegeben. Anschließend wurde zu diesem Gemisch Phenylacetylen (2.1 mol, 0.22 mL) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss erhitzt. Nach der Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Gemisch abgekühlt, mit Dichlormethan (20 mL) versetzt und durch Celite filtriert. Danach wurden die organischen Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (PE : EE - 3:1). Das Produkt (465 mg, 2 mmol, quant.) fiel als gelber Öl an.

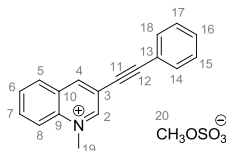
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.00 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, C2-H), 8.30 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, C4-H), 8.10 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 1H, C8-H), 7.79 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 1H, C5-H), 7.72 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 6.9, $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 1H, C7-H), 7.63 – 7.53 (m, 3H, C6-H, C14, C18), 7.42 – 7.35 (m, 3H, C15, C16, C17) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 152.1 (+, C2), 146.8 (o, C9), 138.3 (+, C4), 131.8 (+, C14, C18), 130.1 (+, C7), 129.4 (+, C8), 128.9 (+, C16), 128.5 (+, C15, C17), 127.6 (+, C6), 127.3 (+, C5), 127.3 (o, C10), 122.6 (o, C13), 117.5 (o, C3), 92.7 (o, C12), 86.7 (o, C11) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3055, 2210, 1487, 1442, 1348, 979, 906, 783, 747, 687, 657, 540, 474.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}$]: 229.2.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁵⁰

1-Methyl-3-(phenylethynyl)chinoliniummethylsulfat (50a)

3-(Phenylethynyl)chinolin (2.00 mmol, 455mg) wurde im *p*-Xylol (20 mL) unter Zugabe von ein paar Tropfen Nitrobenzol gelöst. Danach wurde zu dieser Mischung Dimethylsulfat (2.00 mmol, 0.19 mL) unter Rühren gegeben, und die resultierende Mischung unter Rückfluss für 3 Stunden gekocht. Die Reaktion wurde mit Hilfe von DC-Aufnahmen kontrolliert. Nach der Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, das Rohprodukt wurde abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt (1.84 mmol, 652 mg, 92 %) fiel als gelblicher Feststoff an.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 9.87 (s, 1H, C2-H), 9.50 (s, 1H, C4-H), 8.54 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C8-H), 8.45 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C5-H), 8.31 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3, $J_{\text{H,H}}$ = 7.1, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C7-H), 8.10 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C6-H), 7.74 – 7.66 (m, 2H, C14, C18), 7.60 – 7.50 (m, 3H, C15, C16, C17), 4.66 (s, 3H, C19-H), 3.38 (s, 3H, C20-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 153.1 (+, C2), 147.9 (+, C4), 137.3 (o, C9), 136.0 (+, C7), 131.7 (+, C14, C18), 130.6 (+, C16), 130.3 (+, C6), 130.2 (+, C5), 129.1 (+, C15, C17), 128.7 (o, C10), 120.5 (o, C13), 119.2 (+, C8), 116.7 (o, C3), 94.8 (o, C12), 83.3 (o, C11), 52.8 (+, C20), 45.4 (+, C19) ppm.

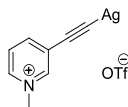
IR (ATR, cm^{-1}) 1520, 1365, 1227, 1210, 1173, 1059, 1010, 766, 738, 695, 607, 577, 552, 545, 429.

MS (ESI-MS) $[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}]$: 244.1.

HR-ESI-MS $[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}]$: gef. 244.1126, ber. 244.1126.

4.4 Versuche zu Kapitel 2.2

((1-Methylpyridinium-3-yl)ethynyl)silbertriflat (53)



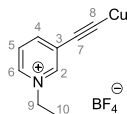
Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zu einer Lösung von 3-Ethynylpyridin (2 mmol, 206mg) in abs. Dichlormethan (6 mL) wurde bei 0 °C Methyltriflat (1 Äq.) zugetropft. Nach der Zugabe wurde die Reaktion für weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur fortgeführt. Nach der Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Gemisch eingeeengt und im Vakuum getrocknet. Hierauf wurde der Rückstand mit einer Lösung von AgNO₃ (2 mmol, 340 mg) in abs. Acetonitril (5 mL) versetzt. Anschließend wurde zu der resultierenden Mischung Triethylamin (2 mmol, 0.28 mL) hinzugegeben. Nach 3 Stunden wurde das Gemisch mit Wasser versetzt. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen. Als Produkt (1.24 mmol, 464 mg, 62%) fiel ein dunkelbraune Feststoff an.

IR (ATR, cm⁻¹) 3038, 2051, 1506, 1332, 1311, 1282, 1242, 1155, 1039, 826, 812, 673, 557, 506.

Es konnten wegen Löslichkeitsproblemen keine NMR Spektren gemessen werden. Bei den Messungen von Massenspektren konnten keine passenden Peaks gefunden werden, da Silber- und Kupferacetylide Cluster bilden, die MS-Messungen unmöglich machen.

((1-Ethylpyridinium-3-yl)ethynyl)kupfertetrafluorborat (54)



Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zu einer Lösung von 3-Ethynylpyridin (2 mmol, 206mg) in abs. Dichlormethan (6 mL) wurde bei 0 °C eine Lösung von Meerweins Reagenz in abs. Dichlormethan (1M, 1 Äq.) zugetropft. Nach der Zugabe wurde die Mischung für 2 Stunden bei dieser Temperatur weiter gerührt. Nach

der Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Gemisch eingengt und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in Methanol (3 mL) gelöst. Danach wurde Kupfer(I)iodid (1 mmol, 190 mg) in konz. Ammoniaklösung (0.5 mL) und dest. Wasser (1 mL) bei Raumtemperatur hinzugegeben. Die Reaktion wurde für weitere 60 Minuten gerührt. Anschließend wurde das entstandene Produkt abfiltriert und mit Ethanol, Wasser und Aceton gewaschen. Nach der Trocknung ergab sich das Produkt als ein dunkelroter Feststoff (85 %, 240 mg, 0.85 mmol).

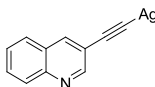
^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 9.29 (br s, 1H, C2-H), 8.88 (br s, 1H, C4-H), 8.68 (br s, 1H, C6-H), 8.02 (br s, 1H, C5-H), 4.58 (br s, 2H, C9-H), 1.56 (br s, 3H, C10) ppm.

^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 145.5 (+, C2), 145.3 (+, C6), 142.1 (+, C4), 128.0 (o, C3), 127.8 (+, C5), 117.1 (o, C8), 113.6 (o, C7), 57.1 (-, C9), 16.4 (+, C10) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 2023, 1882, 1493, 1054, 815, 679, 521.

MS-Messungen ergeben wegen Clusterbildung von Silber- und Kupferacetylen keine Ergebnisse.

(Chinolin-3-yl-ethinyl)silber (55)



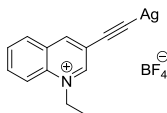
Zu einer Lösung von Silbernitrat (1.00 mmol, 170 mg) in abs. Acetonitril (10 mL) wurden unter Rühren 3-Ethinylchinolin (1.00 mmol, 153 mg) und Triethylamin (1.8 mL, 13.00 mmol) gegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 24 Stunden stehengelassen. Anschließend wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert und mit Acetonitril und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen ergab sich (Chinolin-3-yl-ethinyl)silber als grauer Feststoff (250 mg, 0.97 mmol, 97 %).

MS-Messungen ergeben wegen Clusterbildung von Silber- und Kupferacetylen keine Ergebnisse.

IR (ATR, cm^{-1}) 2053, 1489, 1334, 982, 903, 775, 738, 611, 545, 539, 511, 482.

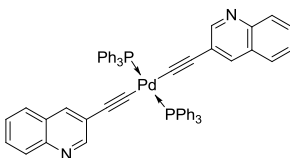
Elem. Anal. gef. C 51.14 %; H 2.27 %; N 5.36 %,

ber. C 50.81 %; H 2.33 %; N 5.39 %.

((1-Ethylchinolinium-3-yl)ethynyl)silbertetrafluorborat (55a)

Zu einer Suspension (Chinolin-3-ylethynyl)silber (0.20 mmol, 52 mg) in abs. Dichlormethan (10 mL) wurde bei 0 °C Triethyloxoniumtetrafluoroborat in abs. Dichlormethan (1 M, 1 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur für 12 Stunden rühren gelassen. Danach wurde das Produkt abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Nach der Trocknung ergab sich ((1-Ethylquinolin-1-ium-3-yl)ethynyl)silbertetrafluorborat (46 mg, 0.12 mmol, 61 %) als orange-brauner Feststoff.

Es konnten wegen Löslichkeitsproblemen keine NMR Spektren gemessen werden. MS-Messungen ergeben wegen Clusterbildung von Silber- und Kupferacetylen keine Ergebnisse. IR (ATR, cm^{-1}) 3079, 2027, 1616, 1496, 1373, 1329, 1017, 927, 778, 750, 611, 519, 467.

Bis(triphenylphosphin)bis(chinolin-3-yl-ethynyl)palladium(II) (56)

Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

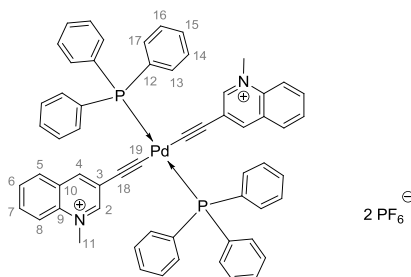
Zu einer Suspension von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.20 mmol, 140 mg) und CuI (2 mg) in abs. Diethylamin wurde 3-Ethynylchinolin (1.00 mmol, 153 mg) zugegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluss für 3 Stunden erhitzt. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert und auf dem Filter mit Ethylacetat, Ethanol und Wasser gewaschen. Nach der Trocknung ergab sich das Produkt (121 mg, 0.13 mmol, 65 %) als oranger Feststoff.

Smp.: 202.6 °C.

IR (ATR, cm^{-1}) 2103, 1479, 1433, 1098, 902, 743, 702, 687, 612, 521, 513, 499, 445.

Wegen geringe Löslichkeit konnten keine NMR-Spektren gemessen werden.

**Bis(triphenylphosphin)bis[(1-methylchinolinium-3-yl)ethynyl]palladium(II)
hexafluorophosphat (56a)**



Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Bis(triphenylphosphin)bis(chinolin-3-yl-ethynyl)palladium(II) (50 μmol , 47 mg) wurde in abs. Dichlormethan (10 mL) suspendiert. Danach wurde zu dieser Mischung bei 0°C Methyltriflat (100 μmol , 0.011 mL) zugetropft. Die Reaktion wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert und mit Dichlormethan und Ethylacetat gewaschen. Nach dem Anionenaustausch und Trocknen fällt das Produkt (54 mg, 43 μmol , 86 %) als brauner Feststoff an.

Smp.: 202.1 °C.

^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 8.34 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 2H, C8-H), 8.31 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.0 Hz, 1H, C4-H), 8.17 – 8.09 (m, 4H, C5-H, C7-H), 7.96 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 2-H, C6-H), 7.92 (s, 2H, C2-H), 7.83 – 7.75 (m, 10H, PPh_3), 7.59 – 7.51 (20H, PPh_3), 4.44 (s, 6H, C11-H) ppm.

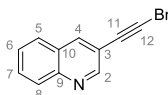
^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 150.9 (+, C2), 145.0 (+, C4), 136.4 (o, C9), 134.9 (+, t, $J_{\text{P,C}}$ = 6.3 Hz, C13, C17), 131.5 (o, t, $J_{\text{P,C}}$ = 25.3 Hz, C12), 131.5 (+, C15), 134.8 (+, C7) 130.7 (+, C6), 129.8 (+, C5), 129.2 (o, C10), 129.1 (+, t, $J_{\text{P,C}}$ = 6.3 Hz, C14, C16), 121.3 (o, C3), 119.5 (+, C8), 108.1 (o, $J_{\text{P,C}}$ = 3.85 Hz, C18), 45.8 (+, C11) ppm.

^{31}P NMR (243 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 25.9 (s, PPh_3), - 144.5 (sept, $J_{\text{F,P}}$ = 711.3 Hz, PF_6) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 2105, 1516, 1435, 1097, 829, 769, 747, 692, 556, 522, 511, 496.

MS (ESI-MS) $[\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd} - \text{CH}_3]^+$: 949.1.

3-(Bromethinyl)chinolin



Zu einer Lösung von 3-Ethynylchinolin (1.00 mmol, 153 mg) in Aceton (5 ml) wurden *N*-Bromsuccinimid (1.10 mmol, 1.1 Äq., 196 mg) und Silbernitrat (0.10 mmol, 0.1 Äq., 17 mg) gegeben. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Ausgeschiedener Feststoff wurde abgetrennt. Das Filtrat wurde eingeeengt, und der Rückstand wurde säulenchromatographisch (PE : EE – 4:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt (230 mg, 1 mmol, 100 %) war ein leicht brauner Feststoff.

Smp.: 120.8 °C (Lit. 118 - 119°C).¹⁵¹

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.91 (d, *J*_{H,H} = 2.0 Hz, 1H, 2-H), 8.25 (d, *J*_{H,H} = 2.0 Hz, 1H, 4-H), 8.09 (d, *J*_{H,H} = 8.3 Hz, 1H, 8-H), 7.78 (d, *J*_{H,H} = 8.3 Hz, 1H, 5-H), 7.74 (ddd, *J*_{H,H} = 1.3, *J*_{H,H} = 7.0, *J*_{H,H} = 8.3 Hz, 1H, 7-H), 7.58 (ddd, *J*_{H,H} = 1.3, *J*_{H,H} = 7.0, *J*_{H,H} = 8.3 Hz, 1H, 6-H) ppm.

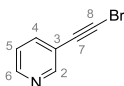
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 152.1 (+, C2), 146.9 (o, C9), 139.3 (+, C4), 130.4 (+, C7), 129.4 (+, C8), 127.6 (+, C6), 127.5 (+, C5), 127.1 (o, C10), 116.9 (o, C3), 77.5 (o, C11), 53.7 (o, C12) ppm.

IR (ATR, cm⁻¹) 2179, 1568, 1487, 1341, 987, 952, 901, 856, 779, 771, 744, 618, 537, 505, 473, 424.

MS (EI-MS) [C₁₁H₆BrN]: 231.1.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁵¹

3-(Bromethynyl)pyridin



Zu einer Lösung aus 3-Ethynylpyridin (2.00 mmol, 206 mg) in Aceton (15 mL) wurden *N*-Bromsuccinimid (2.20 mmol, 1.1 Äq., 392 mg) und Silbernitrat (0.20 mmol, 0.2 Äq., 34 mg) gegeben. Die Reaktion wurde für 6 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Der

Niederschlag wurde durch Celite abfiltriert, und das Filtrat eingeeengt. Das so erhaltene Produkt (294 mg, 1.62 mmol, 81%) war ein brauner Feststoff.

Smp.: 57.6 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.69 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 0.8, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, 2-H), 8.56 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0, $J_{\text{H,H}}$ = 4.9 Hz, 1H, 4-H), 7.73 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.8, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0, $J_{\text{H,H}}$ = 7.9 Hz, 1H, 5-H), 7.29 – 7.22 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 0.8, $J_{\text{H,H}}$ = 4.9, $J_{\text{H,H}}$ = 7.9 Hz, 1H, 6-H) ppm.

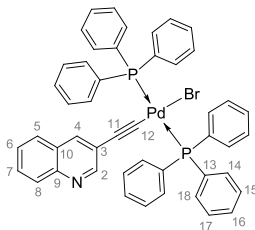
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 152.7 (+, C2), 149.0 (+, C6), 139.0 (+, C4), 123.0 (+, C5), 120.0 (o, C3), 76.9 (o, C7), 53.8 (o, C8) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3150, 3078, 2193, 1771, 1688, 1404, 1371, 1353, 1291, 1181, 849, 819, 802, 698, 639, 613, 419.

MS (EI-MS) [$\text{C}_7\text{H}_4\text{BrN}$]: 183.0.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁵²

Bis(triphenylphosphin)palladium(II)(chinolin-3-yl-ethinyl)bromid (57)



Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zu einer Lösung von 3-(Bromethinyl)chinolin (0.75 mmol, 174 mg) in abs. Dichlormethan (10 mL) wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.50 mmol, 578 mg) zugegeben. Die Reaktion wurde für 8 Stunden rühren gelassen. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt, und der Rückstand wurde säulenchromatographisch (DCM : EE – 5:1) gereinigt. So ergab sich das Produkt (262 mg, 0.30 mmol, 61 %) als blas gelber Feststoff.

Smp.: 166.4 °C.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.87 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 0.75, $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 1H, C8-H), 7.82 – 7.66 (m, 12 H, PPh_3 , C5-H, C7-H), 7.60 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.9 Hz, 1H, C4-H), 7.52 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0, $J_{\text{H,H}}$ = 6.3, $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 1H, C6-H), 7.46 – 7.36 (m, 20H), 6.71 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, C2-H) ppm.

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 152.7 (+, C2), 145.6 (o, C9), 145.3 (+, C4), 136.1 (+, C7), 135.1 (+, t, $J_{\text{P,C}}$ = 6.0 Hz, C14, C18), 133.0 (o, C10), 131.4 (o, t, $J_{\text{P,C}}$ = 25.3 Hz, C13), 130.4 (+, C16), 128.6 (+, C6), 128.5 (+, C5), 128.1 (+, t, $J_{\text{P,C}}$ = 6.0 Hz, C15, C17), 124.0 (o, C3), 122.1 (+, C8), 107.7 (o, t, $J_{\text{P,C}}$ = 4.7 Hz, C11), 105.7 (o, t, $J_{\text{P,C}}$ = 14.3 Hz, C12) ppm.

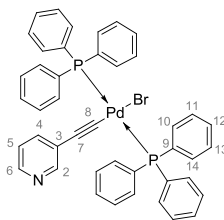
^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ = 24.2 ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 2114, 1480, 1433, 1099, 998, 753, 740, 689, 520, 497, 457, 424.

MS (ESI-MS) $[\text{C}_{47}\text{H}_{36}\text{BrNP}_2\text{Pd} - \text{Br}]$: 782.2.

HR-ESI-MS $[\text{C}_{47}\text{H}_{36}\text{BrNP}_2\text{Pd} + \text{H}^+]$: gef. 862.0622, ber. 862.0619.

Bis(triphenylphosphin)palladium(II)(pyridin-3-yl-ethynyl)bromid (58)



Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zu einer Lösung von 3-(Bromethinyl)pyridin (0.75 mmol, 139 mg) in abs. Dichlormethan (15 mL) wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.5 mmol, 578 mg) zugegeben. Die Reaktion wurde für 3 Stunden rühren gelassen. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt, und der Rückstand wurde säulenchromatographisch (DCM : EE – 1:1) gereinigt. So ergab sich das Produkt (352 mg, 0.43 mmol, 87 %) als leicht oranger Feststoff.

Smp.: 177.6 °C.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.15 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 4.5 Hz, 1H, C4-H), 7.85 – 7.76 (m, 10H, PPh_3), 7.50 – 7.39 (m, 20H, PPh_3), 7.37 (s, 1H, C2-H), 6.83 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 4.5, $J_{\text{H,H}}$ = 7.0 Hz, 1H, C5-H), 6.34 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 7.0 Hz, 1H, C6-H) ppm.

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 151.6 (+, C2), 145.6 (+, C4), 137.2 (+, C6), 135.0 (+, t, $J_{\text{P,C}}$ = 6.0 Hz, C10, C14), 131.4 (o, t, $J_{\text{P,C}}$ = 25.3 Hz, C9), 130.4 (+, C12), 128.0 (+, t, $J_{\text{P,C}}$ = 6.0 Hz, C11, C13), 124.0 (o, C3), 122.1 (+, C5), 107.9 (o, t, $J_{\text{P,C}}$ = 4.7 Hz, C7), 105.0 (o, t, $J_{\text{P,C}}$ = 14.3 Hz, C8) ppm.

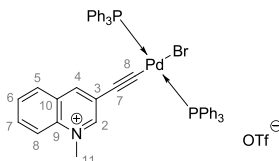
^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.2$ ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 2114, 1479, 1433, 1093, 998, 742, 690, 519, 507.

MS (ESI-MS) $[\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{BrNP}_2\text{Pd} - \text{Br}^-]$: 734.2.

HR-ESI-MS $[\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{BrNP}_2\text{Pd} + \text{H}^+]$: gef. 812.0468, ber. 812.0463.

Bis(triphenylphosphin)[(1-methylchinolinium-3-yl)ethynyl]palladium(II)bromid triflat (57a)



Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Bis(triphenylphosphin)palladium(II)(chinolin-3-yl-ethynyl)bromid (0.15 mmol, 130 mg) wurde in abs. Dichlormethan (10 mL) suspendiert. Danach wurde zu dieser Mischung bei -30°C Methyltriflat (0.18 mmol, 0.010 mL) zugetropft. Die Reaktion wurde bei dieser Temperatur für 30 Min. und danach bei Raumtemperatur für weitere zwei Stunden gerührt. Nach der Beendigung der Reaktion wurden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt, und der Rückstand säulenchromatographisch (DCM : MeOH – 10 : 1) gereinigt. Das Produkt (126 mg, 0.13 mmol, 87%) ergab sich als oranger Feststoff.

Smp.: 215.0°C .

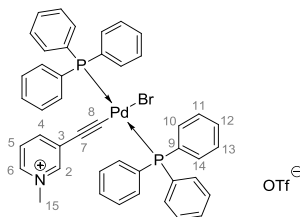
^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 8.35$ (d, $J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H, C8-H), 8.16 – 8.11 (m, 2H, C2-H, C7-H), 7.96 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 0.6$, $J_{\text{H,H}} = 7.2$, $J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H, C6-H), 7.76 – 7.7 (m, 11 H, C5-H, PPh_3), 7.56 – 7.50 (m, 20H, PPh_3), 4.44 (s, 3H, C11-H) ppm.

^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 150.7$ (+, C2), 145.0 (+, C4), 136.2 (o, C9), 134.9 (+, C7), 134.8 (+, PPh_3), 131.3 (+, PPh_3), 130.9 (o, PPh_3), 130.6 (+, C6), 130.4 (o, C3), 129.7 (+, C5), 128.9 (o, C10), 128.8 (+, PPh_3), 119.4 (+, C8), 45.6 (+, C11) ppm.

^{31}P NMR (243 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 24.3$ ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3050, 2110, 1433, 1257, 1146, 1094, 1029, 744, 690, 636, 518, 508, 494.

MS (ESI-MS) $[\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{NP}_2\text{Pd}]$ 797.2.

Bis(triphenylphosphin)[(1-methylpyridinium-3-yl)ethynyl]palladium(II)bromid-triflat (58a)

Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Bis(triphenylphosphin)palladium(II)(pyridin-3-yl-ethinyl)bromid (0.15 mmol, 122 mg) wurde in abs. Dichlormethan (10 mL) suspendiert. Danach wurde zu dieser Mischung bei -20°C Methyltriflat (0.18 mmol, 0.010 mL) zugetropft. Die Reaktion wurde bei dieser Temperatur für 30 Min. und danach bei Raumtemperatur für weitere halbestunde gerührt. Nach der Beendigung der Reaktion wurden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt, und der Rückstand säulenchromatographisch (DMC : MeOH – 10 : 1) gereinigt. Das Produkt (115 mg, 0.12 mmol, 80%) ergab sich als gelber Feststoff.

Smp.: 223°C .

^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 8.58 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 6.2 Hz, 1H, C4-H), 7.76 – 7.65 (m, 12H, C2-H, C5-H, PPh_3), 7.60 – 7.47 (m, 20H, PPh_3), 7.20 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 6.2, $J_{\text{H,H}}$ = 11.7 Hz, 1H, C5-H), 4.13 (s, 3H, C15-H) ppm.

^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 145.5 (+, C2), 144.4 (+, C4), 142.1 (+, C6), 134.8 (+, t, $J_{\text{P,C}}$ = 6.0 Hz, C10, C14), 131.2 (+, C12), 130.3 (o, C9), 128.8 (+, C11, C13), 127.2 (+, C5), 126.4 (o, C3), 48.1 (+, C15) ppm.

^{31}P NMR (243 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 24.2 ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3051, 2120, 1433, 1256, 1148, 1093, 1028, 743, 705, 690, 682, 636, 518, 507, 496.

MS (ESI-MS) $[\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{NP}_2\text{Pd}]$ 747.1.

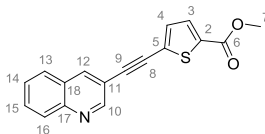
4.5 Versuche zu Kapitel 2.3

Allgemeine Vorschrift für Sonogashira-Hagihara Kupplung mit 3-Ethynylchinolin

Die Reaktion wurde unter einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

Das Aryl/Heteroaryl bromid (20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (1 mol %, 0.20 mmol, 140 mg), und CuI (2 mol %, 0.4 mmol, 76 mg) wurden in abs. Triethylamin (20 mL) suspendiert. Danach wurde 3-Ethynylchinolin (1.05 Äq.) als Lösung in abs. Triethylamin bei Raumtemperatur langsam zuge tropft. Das resultierende Gemisch wurde unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Gemisch abgekühlt, mit Dichloromethan versetzt und durch Celite filtriert und anschließend mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das Rohrprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt. Als Laufmittel wurde ein Petrolether – Ethylacetat – Gemisch (3:1) verwendet.

Methyl-5-(chinolin-3-ylethynyl)thiophen-2-carboxylat (59)



Aus 5.00 mmol (1.105 g) Methyl-5-bromothiophen-2-carboxylat wurden 4.49 mmol (1.318 g, 90 %) Methyl-5-(chinolin-3-ylethynyl)thiophen-2-carboxylat als weißer Feststoff erhalten. Smp 121.4 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 8.99 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, C10-H), 8.33 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, C12-H), 8.11 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.0 Hz, 1H, C16-H) 7.82 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 8.0 Hz, 1H, 13-H), 7.76 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 6.9, $J_{\text{H,H}}$ = 8.0 Hz, 1H, 15-H), 7.72 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 4.0 Hz, 1H, C3-H), 7.59 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 6.9, $J_{\text{H,H}}$ = 8.0 Hz, 1H, C14-H), 7.30 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 4.0 Hz, 1H, C4-H), 3.91 (s, 3H, C7-H) ppm.

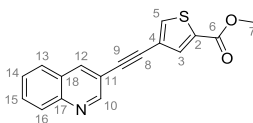
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 161.9 (o, C6), 151.6 (+, C10), 147.1 (o, C17), 138.7 (+, C12), 134.6 (o, C2), 133.4 (+, C3), 132.8 (+, C4), 130.6 (+, C16), 129.5 (+, C15), 129.1 (o, C18), 127.8 (+, C13), 127.6 (+, C14), 127.1 (o, C5), 116.4 (o, C11), 92.8 (o, C9), 85.1 (o, C8), 52.5 (+, C7) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 3062, 1711, 1445, 1295, 1275, 1103, 911, 827, 780, 740, 558, 472, 428.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}]$ 293.0.

HRMS (ESI) $[\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}+\text{H}^+]$ gef. 294.0588, ber. 294.0589.

Methyl-4-(chinolin-3-ylethynyl)thiophen-2-carboxylat (60)



Aus 5.00 mmol (1.105 g) Methyl-4-bromthiophen-2-carboxylat wurden 2.64 mmol (773 mg, 53 %) Methyl-4-(chinolin-3-ylethynyl)thiophen-2-carboxylat als weißer Feststoff erhalten. Smp.: 145.2 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 8.98 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, C10-H), 8.30 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, C12-H), 8.11 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 1H, C16-H), 7.91 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5 Hz, 1H, C5-H), 7.80 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 1H, C13-H), 7.78 – 7.71 (m, 2H, C15-H, C3-H), 7.58 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.0, $J_{\text{H,H}}$ = 6.8, $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 1H, C14-H), 3.92 (s, 3H, C7-H) ppm.

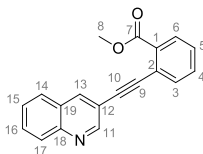
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 161.9 (o, C6), 151.9 (+, C10), 146.9 (o, C17), 138.4 (+, C12), 135.7 (+, C5), 135.3 (+, C3), 133.9 (o, C2), 130.3 (+, C16), 129.5 (+, C15), 127.7 (+, C13), 127.4 (+, C14), 127.2 (o, C18), 122.6 (o, C4), 116.9 (o, C11), 86.8 (o, C8), 86.6 (o, C9), 52.5 (+, C7) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 3031, 1713, 1441, 1258, 1200, 1069, 902, 768, 741, 614, 472, 436.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}]$ 293.0.

HRMS (ESI) $[\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}+\text{H}^+]$ gef. 294.0593, ber. 294.0589.

Methyl-2-(chinolin-3-ylethynyl)benzoat (61)



Aus 5.00 mmol (1.075 g) Methyl-2-brombenzoat wurden 2.81 mmol (807 mg, 56 %) Methyl-2-(chinolin-3-ylethynyl)benzoat als leicht brauner Feststoff erhalten.

Smp.: 64.1 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 9.05 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, C11-H), 8.36 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, C13-H), 8.11 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 1H, C17-H), 8.02 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3, $J_{\text{H,H}}$ = 7.8 Hz, 1H, C3-H), 7.81 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 1H, C14-H), 7.76 – 7.69 (m, 2H, C6-H, C16-H), 7.60 – 7.50 (m, 2H, C5-H, C15-H), 7.42 (td, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3, $J_{\text{H,H}}$ = 11.5 Hz, 1H, C4-H), 3.99 (s, 3H, C8-H) ppm.

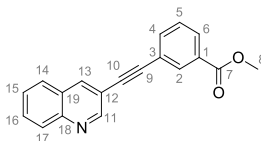
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 166.5 (o, C7), 152.2 (+, C11), 147.0 (o, C18), 138.5 (+, C13), 134.2 (+, C4), 131.9 (o, C1), 131.8 (+, C6), 130.7 (+, C5), 130.2 (+, C17), 129.5 (+, C3), 128.5 (+, C16), 127.7 (+, C14), 127.4 (+, C15), 127.3 (C19), 123.1 (o, C2), 117.5 (o, C12), 91.5 (o, C10), 91.4 (o, C9), 52.3 (+, C8) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 2952, 1731, 1565, 1485, 1435, 1270, 1250, 1111, 1076, 899, 746, 6923, 471.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_2$] 287.3.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_2 + \text{H}^+$] gef. 288.1030, ber. 288.1025.

Methyl-3-(chinolin-3-ylethynyl)benzoat (62)



Aus 5.00 mmol (1.075 g) Methyl-3-brombenzoat wurden 2.62 mmol (752 mg, 52 %) Methyl-3-(chinolin-3-ylethynyl)benzoat als weißer Feststoff erhalten.

Smp.: 116.9 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 9.01 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, C11-H), 8.32 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, C13-H), 8.26 (td, $J_{\text{H,H}}$ = 0.5, $J_{\text{H,H}}$ = 2.6 Hz, 1H, C2-H), 8.11 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, C17-H), 8.04 (dt, $J_{\text{H,H}}$ = 1.4, $J_{\text{H,H}}$ = 7.8 Hz, 1H, C6-H), 7.81 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 1H, C14-H), 7.78 – 7.71 (m, 2H, C4-H, C16-H), 7.58 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3, $J_{\text{H,H}}$ = 6.9, $J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 1H, C15-H), 7.46 (td, $J_{\text{H,H}}$ = 0.5, $J_{\text{H,H}}$ = 11.7 Hz, 1H, C5-H), 3.95 (s, 3H, C8-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 166.3 (o, C7), 152.0 (+, C11), 147.0 (o, C18), 138.5 (+, C13), 135.8 (+, C4), 132.9 (+, C2), 130.6 (o, C1), 130.3 (+, C6), 129.8 (+, C17), 129.5 (+, C16),

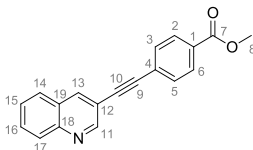
128.7 (+, C5), 127.7 (+, C14), 127.4 (+, C15), 127.2 (o, C19), 123.1 (o, C3), 117.1 (o, C12), 91.5 (o, C10), 87.5 (o, C9), 52.4 (+, C8) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 2949, 1719, 1485, 1439, 1269, 1262, 1237, 1127, 994, 902, 782, 744, 677, 487, 474, 454.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_2]$ 287.2.

HRMS (EI) $[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_2]$ gef. 287.0948, ber. 287.0946.

Methyl-4-(chinolin-3-ylethynyl)benzoat (63)



Aus 5.00 mmol (1.075 g) Methyl-4-brombenzoat wurden 3.75 mmol (1.078 g, 75 %) Methyl-4-(chinolin-3-ylethynyl)benzoat als bräunlicher Feststoff erhalten.

Smp.: 138.1 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 9.00 (d, $J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 1H, C11-H), 8.33 (d, $J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 1H, C13-H), 8.11 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1H, C17-H), 8.06 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.4$, $J_{\text{H,H}} = 2.0$, $J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 2H, C2-H, C6-H), 7.81 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1H, C14-H), 7.74 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.4$, $J_{\text{H,H}} = 6.8$, $J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1H, C16-H), 7.65 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.4$, $J_{\text{H,H}} = 2.0$, $J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 2H, C3-H, C5-H), 7.58 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 6.8$, $J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1H, C15-H), 3.94 (s, 3H, C8-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 166.4 (o, C7), 152.0 (+, C11), 147.0 (o, C18), 138.7 (+, C13), 131.7 (+, C3, C5), 130.4 (+, C8), 130.0 (o, C1), 129.7 (+, C2, C6), 129.5 (+, C7), 127.7 (+, C5), 127.5 (+, C6), 127.3 (o, C19), 127.2 (o, C4), 116.9 (o, C12), 91.8 (o, C10), 89.5 (o, C9), 52.3 (+, C8) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 3017, 1957, 1716, 1276, 1098, 953, 905, 855, 767, 742, 697, 480.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_2]$ 287.3.

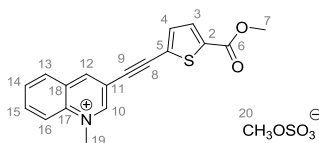
HRMS (ESI) $[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_2 + \text{H}^+]$ gef. 288.1022, ber. 288.1025.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von Salzen (mit Dimethylsulfat)

Der entsprechende Ester (5 mmol) wurde im *p*-Xylol (40 mL) und ein paar Tropfen Nitrobenzol

gelöst. Danach wurde zu dieser Mischung Dimethylsulfat (1.5 Äq.) unter Rühren zugegeben, und die resultierende Mischung unter Rückfluss gekocht. Die Reaktion wurde mit Hilfe von DC-Aufnahmen kontrolliert. Nach der Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen.

3-[(5-(Methoxycarbonyl)thiophen-2-yl)ethynyl]-1-methylchinolinium methylsulfat (64)



Aus 0.50 mmol (146 mg) Methyl-5-(chinolin-3-ylethynyl)thiophen-2-carboxylat wurden 0.49 mmol (206 mg, 98%) von 3-[(5-(Methoxycarbonyl)thiophen-2-yl)ethynyl]-1-methylchinolinium methylsulfat als brauner Feststoff erhalten.

Smp.: 203.4 °C.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 9.91 (s, 1H, C10-H), 9.55 (s, 1H, C12-H), 8.54 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C16-H), 8.45 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C13-H), 8.34 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.0, $J_{\text{H,H}}$ = 6.9, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C14-H), 8.11 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.0, $J_{\text{H,H}}$ = 6.9, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C15-H), 7.88 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 4.0 Hz, 1H, C3-H), 7.66 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 4.0 Hz, 1H, C4-H), 4.64 (s, 3H, C19-H), 3.88 (s, 3H, C7-H), 3.35 (s, 3H, C20-H) ppm.

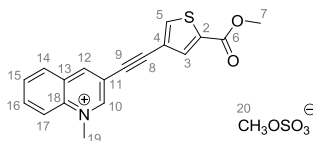
^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 160.9 (o, C6), 152.0 (+, C10), 148.3 (+, C12), 137.5 (o, C17), 136.4 (+, C15), 135.3 (o, C2), 135.2 (+, C4), 134.1 (+, C3), 130.7 (+, C14), 130.5 (+, C13), 128.6 (o, C5), 126.2 (o, C18), 119.3 (+, C16), 115.7 (o, C11), 89.1 (o, C9), 86.8 (o, C8), 52.7 (+, C20, C7), 45.5 (+, C7, C19) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 1709, 1521, 1452, 1240, 1227, 1090, 1061, 1010, 775, 737, 609, 577, 552, 432.

MS (ESI-MS) [$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S}$]: 308.0.

HR-ESI-MS [$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S}$]: gef. 308.0752, ber. 308.0745.

3-[(5-(Methoxycarbonyl)thiophen-3-yl)ethynyl]-1-methylchinolinium methylsulfat (65)



Aus 2.00 mmol (586 mg) Methyl-4-(chinolin-3-ylethynyl)thiophen-2-carboxylat wurden 1.83 mmol (783 mg, 93%) von 3-[(5-(Methoxycarbonyl)thiophen-3-yl)ethynyl]-1-methylchinolinium methylsulfat als leicht brauner Feststoff erhalten.

Smp.: 193.9 °C.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 9.85 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3 Hz, 1H, C10-H), 9.48 (s, 1H, C12-H), 8.54 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C17-H), 8.47 – 8.42 (m, 2H, C14-H, C5-H), 8.32 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 7.0, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C15-H), 8.32 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 7.0, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C16-H), 8.00 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5 Hz, 1H, C3-H), 4.65 (s, 3H, C19-H), 3.88 (s, 3H, C7-H), 3.37 (s, 3H, C20-H) ppm.

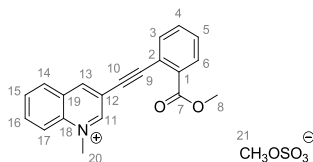
^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 161.1 (o, C6), 152.0 (+, C10), 148.0 (+, C12), 138.8 (+, C3), 137.4 (o, C18), 136.1 (+, C7), 135.1 (+, C5), 133.9 (o, C2), 130.6 (+, C15), 130.3 (+, C14), 128.7 (o, C13), 120.3 (o, C4), 119.2 (+, C8), 116.4 (o, C11), 89.0 (o, C9), 83.3 (o, C8), 52.8 (+, C20), 52.7 (+, C7), 45.5 (+, C19) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 2948, 2223, 1717, 1518, 1436, 1246, 1222, 1154, 1057, 1000, 772, 731, 609, 577, 498, 438.

MS (ESI-MS) [$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S}$]: 308.0.

HR-ESI-MS [$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S}$]: gef. 308.0739, ber. 308.0745.

3-[(2-(Methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl]4-1-methylchinolinium methylsulfat (66)



Aus 1.00 mmol (287 mg) Methyl-2-(chinolin-3-ylethynyl)benzoat wurden 0.93 mmol (387 mg, 93%) 3-[(2-(Methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl]-1-methylchinolinium methylsulfat als leicht brauner Feststoff erhalten.

Smp.: 216.7 °C.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 9.80 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.0 Hz, 1H, C11-H), 9.47 (s, 1H, C13-H), 8.54 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 9.1 Hz, 1H, C17-H), 8.50 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 9.1 Hz, 1H, C14-H), 8.32 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 7.1, $J_{\text{H,H}}$ = 9.1 Hz, 1H, C15-H), 8.11 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 7.1, $J_{\text{H,H}}$ = 9.1 Hz, 1H, C16-H), 8.04 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.0, $J_{\text{H,H}}$ = 8.0 Hz, 1H, C3-H), 7.85 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.0, $J_{\text{H,H}}$ = 8.0 Hz, 1H, C6-H), 7.76 (td, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 11.4 Hz, 1H, C5-H), 7.66 (td, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 11.4 Hz, 1H, C4-H), 4.66 (s, 3H, C20-H), 3.96 (s, 3H, C8-H), 3.36 (s, C21-H) ppm.

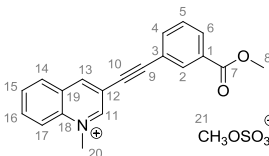
^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 165.5 (o, C7), 151.9 (+, C11), 148.0 (+, C13), 137.4 (o, C18), 136.1 (+, C7), 134.3 (+, C4), 132.7 (+, C3), 131.8 (o, C1), 130.6 (+, C15), 130.5 (+, C5), 130.4 (+, C14), 130.2 (+, C6), 128.8 (o, C19), 120.7 (o, C2), 119.2 (+, C17), 116.8 (o, C12), 93.4 (o, C9), 87.4 (o, C10), 52.8 (+, C21), 52.5 (+, C8), 45.5 (o, C20) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 2923, 1737, 1272, 1258, 1133, 1082, 832, 765, 761, 698, 556, 434.

MS (ESI-MS) [$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{S}$]: 302.1.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{S}$]: gef. 302.1181, ber. 302.1188.

3-[(3-(Methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl]-1-methylchinolinium methylsulfat (67)



Aus 1.00 mmol (287 mg) Methyl-3-(chinolin-3-ylethynyl)benzoat wurden 0.94 mmol (390 mg, 94%) 3-[(3-(Methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl]-1-methylchinolinium methylsulfat als weißer Feststoff erhalten.

Smp.: 221.5 °C.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 9.91 (s, 1H, C11-H), 9.54 (s, 1H, C13-H), 8.55 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.9 Hz, 1H, C17-H), 8.45 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.9 Hz, 1H, C14-H), 8.33 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3, $J_{\text{H,H}}$ = 7.0,

$J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 1H, C16-H), 8.22 (s, 1H, C2-H), 8.15 – 8.07 (m, C15-H, C6-H), 7.95 (dt, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 1H, C4-H), 7.71 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 1H, C5-H), 4.66 (s, 3H, C20-H), 3.91 (s, 3H, C8-H), 3.38 (s, 3H, C21-H) ppm.

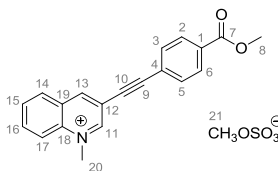
^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): $\delta = 165.2$ (o, C7), 152.2 (+, C11), 148.1 (+, C13), 137.4 (o, C18), 136.2 (+, C4), 135.9 (+, C16), 132.2 (+, C2), 130.6 (+, C6), 130.5 (+, C15), 130.4 (o, C19), 130.3 (+, C14), 129.9 (+, C5), 128.7 (o, C1), 121.2 (o, C3), 119.3 (+, C17), 116.4 (o, C12), 93.4 (o, C9), 84.2 (o, C10), 52.7 (+, C21), 52.5 (+, C8), 45.5 (+, C20) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 3048, 1718, 1440, 1289, 1230, 1139, 1013, 1000, 772, 757, 732, 609, 578, 551, 431.

MS (ESI-MS) [$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{S}$]: 302.1.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{S}$]: gef. 302.1180, ber. 302.1181.

3-[(4-(Methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl]-1-methylchinolinium methylsulfat (68)



Aus 0.50 mmol (144 mg) Methyl-4-(chinolin-3-ylethynyl)benzoat wurden 0.45 mmol (186 mg, 90%) 3-[(4-(Methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl]-1-methylchinolinium methylsulfat als brauner Feststoff erhalten.

Smp.: 219.8 °C.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): $\delta = 9.91$ (d, $J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1H, C11-H), 9.54 (s, 1H, C13-H), 8.55 (d, $J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 1H, C17-H), 8.46 (d, $J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 1H, C14-H), 8.33 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.3$, $J_{\text{H,H}} = 7.0$, $J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 1H, C15-H), 8.14 – 8.07 (m, 3H, 7-H, C3-H, C5-H), 7.83 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 1.9$, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, C2-H, C6-H), 4.66 (s, 3H, C20-H), 3.90 (s, 3H, C8-H), 3.37 (s, 3H, C21-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): $\delta = 165.4$ (o, C7), 152.2 (+, C11), 148.3 (+, C13), 137.5 (o, C18), 136.3 (+, C16), 132.1 (+, C3, C5), 130.7 (+, C15), 130.5 (o, C19), 130.4 (+, C14), 129.7 (+, C2, C6), 128.7 (o, C1), 125.2 (C4), 119.3 (+, C17), 116.2 (o, C12), 93.5 (o, C9),

85.9 (o, C10), 52.8 (+, C21), 52.5 (+, C8), 45.5 (+, C20) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 1721, 1278, 1240, 1215, 1170, 1097, 1057, 1005, 866, 766, 729, 696, 607, 574.

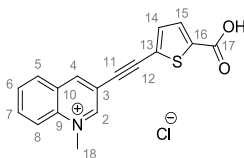
MS (ESI-MS) $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{S}]$: 302.1.

HRMS (ESI) $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{S}]$: gef. 302.1183, ber. 302.1181.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von Säuren

Das entsprechende Salz wurde in Methanol gelöst. Hierauf wurde Natriumhydroxid (10 Äq., 1 M in Wasser) zu der entsprechenden Salzlösung hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur rühren gelassen. Danach wurde die Reaktionslösung zu einem bis pH-Wert von 3 angesäuert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und das Rohrprodukt wurde mittels Säulenchromatographie mit CHCl_3 : MeOH (3 : 1) als Laufmittel gereinigt.

3-[(5-Carboxythiophen-2-yl)ethynyl]-1-methylchinoliniumchlorid (69)



Aus 0.25 mmol (105 mg) 3-[(5-(Methoxycarbonyl)thiophen-2-yl)ethynyl]-1-methylchinolinium methylsulfat wurden 0.18 mmol (52 mg, 72%) 3-[(5-Carboxythiophen-2-yl)ethynyl]-1-methylchinoliniumchlorid als bräunlicher Feststoff erhalten.

Smp.: 129.9 °C.

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6 , 25°C): δ = 13.62 (brs, COOH), 9.96 (s, 1H, C2-H), 9.56 (s, 1H, C4-H), 8.55 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 9.1 Hz, 1H, C8-H), 8.46 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 9.1 Hz, 1H, C5-H), 8.33 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 9.1 Hz, 1H, C7-H), 8.11 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 9.1 Hz, 1H, C6-H), 7.75 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 4.0 Hz, 1H, C14-H), 7.62 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 4.0 Hz, 1H, C15-H), 4.66 (s, 3H, C18-H) ppm.

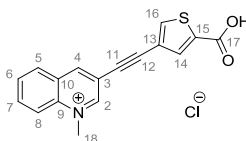
^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6 , 25°C): δ = 161.9 (o, C17), 152.0 (+, C2), 148.1 (+, C4), 138.4 (o, C9), 137.4 (o, C16), 136.3 (+, C7), 135.1 (+, C15), 133.2 (+, C14), 130.7 (+, C6), 130.4 (+, C5), 128.6 (o, C10), 125.3 (o, C13), 119.3 (+, C8), 115.8 (o, C3), 88.6 (o, C11), 87.2 (o, C12), 45.4 (+, C18) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 1694, 1518, 1450, 1336, 1279, 1235, 1103, 1028, 772, 751, 566, 483, 462.

MS (ESI-MS) $[\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S} + \text{H}^+]$: 294.0.

HRMS (ESI) $[\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S} + \text{H}^+]$: gef. 294.0587, ber. 294.0589.

3-[(5-Carboxythiophen-3-yl)ethynyl]-1-methylchinoliniumchlorid (70)



Aus 0.50 mmol (210 mg) 3-[(5-(Methoxycarbonyl)thiophen-3-yl)ethynyl]-1-methylchinolinium methylsulfat wurden 0.48 mmol (158 mg, 96%) 3-[(5-Carboxythiophen-3-yl)ethynyl]-1-methylchinoliniumchlorid als bräunlicher Feststoff erhalten.

Smp.: 201.1 °C.

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6 , 25°C): δ = 13.55 (brs, COOH), 9.99 (s, 1H, C2-H), 9.51 (s, 1H, C4-H), 8.54 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C8-H), 8.47 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C5-H), 8.37 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5 Hz, 1H, C16-H), 8.30 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 7.1, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C7-H), 8.08 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C6-H), 7.87 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5 Hz, 1H, C13-H), 4.67 (s, 3H, C-H) ppm.

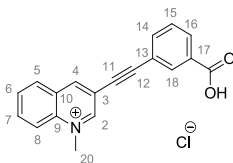
^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6 , 25°C): δ = 162.4 (o, C17), 152.5 (+, C2), 148.2 (+, C4), 138.6 (+, C16), 137.7 (o, C9), 136.6 (o, C15), 136.4 (+, C7), 134.7 (+, C14), 130.9 (+, C6), 130.7 (+, C5), 129.1 (o, C10), 120.4 (o, C13), 119.6 (+, C8), 116.8 (o, C3), 89.7 (o, C11), 83.4 (o, C12), 45.7 (+, C18) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 1687, 1520, 1447, 1346, 1235, 1184, 1163, 1058, 776, 756, 748, 682, 614, 484, 434.

MS (ESI-MS) $[\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S} + \text{H}^+]$: 294.0.

HRMS (ESI) $[\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S} + \text{H}^+]$: gef. 294.0588, ber. 294.0589.

3-[(3-Carboxyphenyl)ethynyl]-1-methylchinoliniumchlorid (71)



Aus 1.00 mmol (414 mg) 3-[(3-(Methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl]-1-methylchinolinium methylsulfat wurden 0.72 mmol (233 mg, 72%) 3-[(3-Carboxyphenyl)ethynyl]-1-methylchinoliniumchlorid als brauner Feststoff erhalten. Smp.: 247.0 °C.

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 9.99 (s, 1H, C2-H), 9.56 (s, 1H, C4-H), 8.56 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.9 Hz, 1H, C8-H), 8.48 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.9 Hz, 1H, C5-H), 8.32 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 7.0, $J_{\text{H,H}}$ = 8.9 Hz, 1H, C7-H), 8.22 (s, 1H, C18-H), 8.11 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 8.9 Hz, 1H, C6-H), 8.08 (dt, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3, $J_{\text{H,H}}$ = 7.9 Hz, 1H, C16-H), 7.88 (dt, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3, $J_{\text{H,H}}$ = 7.9 Hz, 1H, C14-H), 7.65 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 7.9 Hz, 1H, C15-H), 4.67 (s, 3H, C20-H) ppm.

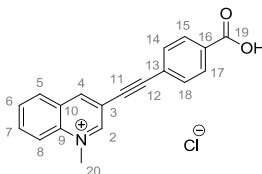
^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 166.8 (o, C19), 152.3 (+, C2), 148.1 (+, C4), 137.4 (o, C9), 136.1 (+, C7), 135.1 (+, C14), 133.0 (o, C17), 132.5 (+, C18), 130.7 (+, C16), 130.6 (+, C6), 130.4 (+, C5), 129.5 (+, C15), 128.8 (o, C10), 120.8 (o, C13), 119.3 (+, C8), 116.6 (o, C3), 93.7 (o, C12), 83.9 (o, C11), 45.5 (+, C20) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 1705, 1520, 1379, 1213, 1172, 1141, 1057, 1002, 747, 684, 609, 578, 550, 430.

MS (ESI-MS) $[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_2 + \text{H}^+]$ 288.0.

HRMS (ESI) $[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_2 + \text{H}^+]$ gef. 288.1024, ber. 288.1025.

3-[(4-Carboxyphenyl)ethynyl]-1-methylchinoliniumchlorid (72)



Aus 0.24 mmol (131 mg) 3-[(4-(Methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl]-1-methylchinolinium methylsulfat wurden 0.22 mmol (71 mg, 92%) 3-[(4-Carboxyphenyl)ethynyl]-1-methylchinoliniumchlorid als bräunlicher Feststoff erhalten.

Smp.: 97.3 °C.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 9.98 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.2 Hz, 1H, C2-H), 9.55 (s, 1H, C4-H), 8.55 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C8-H), 8.47 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C5-H), 8.32 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.2, $J_{\text{H,H}}$ = 6.9, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C7-H), 8.10 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 9.0 Hz, 1H, C6-H), 8.06 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 1.9, $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 2H, C15-H, C17-H), 7.79 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5, $J_{\text{H,H}}$ = 1.9, $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 2H, C14-H, C18-H), 4.67 (s, 3H, C20-H) ppm.

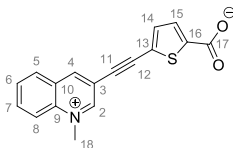
^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 166.5 (o, C19), 152.2 (+, C2), 148.2 (+, C4), 137.4 (o, C9), 136.2 (+, C7), 131.9 (+, C14, C18), 131.8 (o, C16), 130.6 (+, C6), 130.4 (+, C5), 129.8 (+, C15, C17), 128.7 (o, C10), 124.7 (o, C13), 119.2 (+, C8), 116.3 (o, C3), 93.7 (o, C12), 85.6 (o, C11), 45.4 (+, C20) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 3031, 2211, 1695, 1596, 1543, 1520, 1353, 1273, 1253, 1158, 1012, 770, 748, 694, 626, 478, 434.

MS (ESI-MS) [$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NO}_2$] 288.0.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NO}_2$] gef. 288.1022, ber. 288.1025.

5-[(1-Methylchinolinium-3-yl)ethynyl]thiophen-2-carboxylat (73)



Eine Lösung 0.5 mmol (162 mg) 3-[(5-Carboxythiophen-2-yl)ethynyl]-1-methylchinoliniumchlorid in Methanol (2 mL) wurde mit 0.5 mmol (0.07 mL) Triethylamine versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 Min bei Raumtemperatur gerührt und danach im Vakuum getrocknet. Der Niederschlag wurde säulenchromatographisch gereinigt (MeOH : CHCl_3 – 1:3). Das Produkt wurde als dunkelbraunes Pulver (0.39 mmol, 113 mg, 78 %) erhalten.

Smp.: 176.2 °C.

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 9.99 (s, 1H, C2-H), 9.54 (s, 1H, C4-H), 8.56 (dd, $J_{\text{H,H}} = 0.7$, $J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 1H, C8-H), 8.48 (dd, $J_{\text{H,H}} = 0.7$, $J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 1H, C5-H), 8.31 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 7.0$, $J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 1H, C7-H), 8.11 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 7.0$, $J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 1H, C6-H), 7.45 (d, $J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, 1H, C14-H), 7.34 (d, $J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, 1H, C15-H), 4.69 (s, 3H, C18-H) ppm.

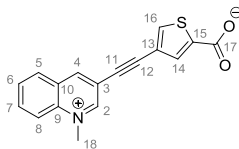
^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 163.9 (o, C17), 152.3 (+, C2), 151.6 (o, C16), 147.8 (+, C4), 137.6 (o, C9), 136.3 (+, C6), 134.9 (+, C14), 130.9 (+, C7), 130.6 (+, C5), 129.1 (o, C10), 128.6 (+, C15), 121.0 (o, C13), 119.6 (+, C8), 116.9 (o, C3), 89.5 (o, C12), 86.9 (o, C11), 45.7 (+, C18) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 2209, 1580, 1519, 1452, 1360, 1217, 1024, 1005, 768, 580.

MS (ESI-MS) [$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S} + \text{H}^+$] 294.0.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S} + \text{H}^+$] gef. 294.0602, ber. 294.0589.

4-[(1-Methylchinolinium-3-yl)ethinyl]thiophen-2-carboxylat (74)



Eine Lösung 0.5 mmol (162 mg) 3-[(5-Carboxythiophen-3-yl)ethinyl]-1-methylchinoliniumchlorid in Methanol (4 mL) wurde mit 0.5 mmol (0.07 mL) Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 Min. bei Raumtemperatur gerührt und danach im Vakuum getrocknet. Der Niederschlag wurde säulenchromatographisch gereinigt (MeOH : CHCl_3 – 1:3). Das Produkt wurde als braunes Pulver (0.37 mmol, 107 mg, 74 %) erhalten. Smp.: 201.5 °C.

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 9.92 (s, 1H, C2-H), 9.44 (s, 1H, C4-H), 8.51 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 1H, C8-H), 8.42 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 1H, C5-H), 8.27 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.3$, $J_{\text{H,H}} = 7.0$, $J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 1H, C7-H), 8.06 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.3$, $J_{\text{H,H}} = 7.0$, $J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 1H, C6-H), 7.88 (s, 1H, C14-H), 7.38 (s, 1H, C16-H), 4.66 (s, 3H, C18-H) ppm.

^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 162.8 (o, C17), 152.2 (+, C2), 148.5 (o, C15), 147.5 (+, C4), 137.1 (o, C9), 135.8 (+, C7), 133.9 (+, C14), 130.5 (+, C6), 130.2 (+, C5), 129.2 (+,

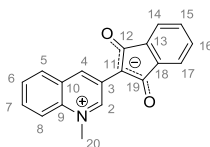
C16), 128.8 (o, C10), 119.2 (+, C8), 118.8 (o, C13), 117.0 (o, C3), 91.2 (o, C12), 82.0 (o, C11), 45.3 (+, C18) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 2210, 1575, 1520, 1436, 1349, 1236, 789, 750.

MS (ESI-MS) $[\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S} + \text{H}^+]$ 294.0.

HRMS (ESI) $[\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S} + \text{H}^+]$ gef. 294.0589, ber. 294.0589.

3-(3-Hydroxy-1-oxoinden-2-yl)-1-methylchinolin-1-ium (Ω)



1.00 mmol (413 mg) 3-[(2-(Methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl]-1-methylchinolinium methylsulfat wurde in Methanol (15 mL) gelöst und mit Natriumhydroxidlösung (10 Äq., 2.5 M in Wasser) versetzt. Nach 5 Stunden wurde das Gemisch angesäuert (pH = 4) und abfiltriert. Der rote Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet und säulenchromatographisch gereinigt (MeOH : CHCl_3 – 1 : 5). Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff 0.87 mmol (249 mg, 87%) erhalten.

Smp.: $>300\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H NMR (600 MHz, DMSO-d_6 , 25°C): δ = 10.44 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5 Hz, 1H, C2-H), 9.74 (s, 1H, C4-H), 8.25 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C8-H), 8.19 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C5-H), 7.86 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.2, $J_{\text{H,H}}$ = 6.7, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C7-H), 7.79 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 1H, C6-H), 7.44 – 7.38 (m, 2H, C14-H, C17-H), 7.37 – 7.33 (m, 2H, C15-H, C16-H), 4.56 (s, 3H, 20-H) ppm.

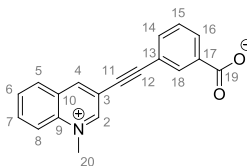
^{13}C NMR (150 MHz, DMSO-d_6 , 25°C): δ = 189.4 (o, C12, C19), 145.7 (+, C2), 139.7 (o, C13, C18), 133.7 (o, C9), 132.9 (o, C3), 131.3 (+, C4), 130.8 (+, C14, C17), 130.7 (+, C7), 130.1 (o, C10), 129.1 (+, C6), 129.0 (+, C5), 118.6 (+, C8), 118.4 (+, C15, C16), 97.2 (o, C11), 45.8 (+, C20) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 1599, 1227, 1203, 1160, 1436, 1407, 1373, 1348, 1338, 890, 758, 719, 510.

MS (ESI-MS) $[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_2 + \text{H}^+]$ 288.0.

HRMS (ESI) $[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_2 + \text{H}^+]$: gef. 288.1024, ber. 288.1025.

3-[(1-Methylchinolinium-3-yl)ethynyl]benzoat (76)



Eine Lösung 0.5 mmol (162 mg) 3-[(3-Carboxyphenyl)ethynyl]-1-methylchinoliniumchlorid in Methanol (4 mL) wurde mit 0.5 mmol (0.07 mL) Triethylamin versetzt. Das Gemisch wurde für 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden alle leicht flüchtige Verbindungen im Vakuum entfernt. Der Niederschlag wurde säulenchromatographisch gereinigt (MeOH : CHCl₃ – 1:3). Das Produkt wurde als leicht grünes Pulver (0.42 mmol, 120 mg, 84 %) erhalten.

Smp.: 213.0 °C.

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 25°C): δ = 9.91 (s, 1H, C2-H), 9.51 (s, 1H, C4-H), 8.53 (d, *J*_{H,H} = 7.6 Hz, 1H, C8-H), 8.44 (d, *J*_{H,H} = 7.6 Hz, 1H, C5-H), 8.31 (t, *J*_{H,H} = 7.6 Hz, 1H, C7-H), 8.22 (s, 1H, C18-H), 8.10 (t, *J*_{H,H} = 7.6 Hz, 1H, C6-H), 8.06 (d, *J*_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, C16-H), 7.77 (d, *J*_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, C14-H), 7.58 (t, *J*_{H,H} = 7.4, 1H, C15-H), 4.65 (s, 3H, C20-H) ppm.

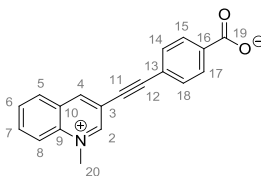
¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 25°C): δ = 168.0 (o, C19), 152.7 (+, C2), 148.4 (+, C4), 137.4 (o, C9), 136.1 (+, C7), 135.8 (o, C17), 133.4 (+, C14), 132.6 (+, C18), 130.8 (+, C16), 130.6 (+, C6), 130.3 (+, C5), 129.0 (+, C15), 128.8 (o, C10), 120.3 (o, C13), 119.3 (+, C8), 116.7 (o, C3), 94.6 (o, C12), 83.5 (o, C11), 45.5 (+, C20) ppm.

IR (ATR, cm⁻¹): 2225, 1695, 1558, 1379, 1256, 1223, 1156, 1142, 1029, 760, 636, 516.

MS (ESI-MS) [C₁₉H₁₃NO₂ + H⁺] 288.0.

HRMS (ESI) [C₁₉H₁₃NO₂ + H⁺] gef. 288.1025, ber. 288.1025.

4-[(1-Methylchinolinium-3-yl)ethynyl]benzoat (77)



Eine Lösung von 0.25 mmol (80 mg) 3-[(4-Carboxyphenyl)ethynyl]-1-methylchinoliniumchlorid in Methanol (4 mL) wurde mit 0.3 mmol (0.042 mL) Triethylamin versetzt. Das Gemisch wurde für 15 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden alle leicht flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Der Niederschlag wurde säulenchromatographisch gereinigt (MeOH : CHCl₃ – 1:3). Das Produkt wurde als blassgrünes Pulver (0.23 mmol, 64 mg, 90 %) erhalten.

Smp.: 196 °C

¹H NMR (400 MHz, Methanol-*d*₄, 25°C): δ = 9.67 (s, 1H, C2-H), 9.32 (s, 1H, C4-H), 8.51 (d, *J*_{H,H} = 8.8 Hz, 1H, C8-H), 8.41 (d, *J*_{H,H} = 8.8 Hz, 1H, C5-H), 8.30 (ddd, *J*_{H,H} = 1.3, *J*_{H,H} = 7.0, *J*_{H,H} = 8.8 Hz, 1H, C7-H), 8.09 (t, *J*_{H,H} = 8.8 Hz, 1H, C6-H), 7.98 (d, *J*_{H,H} = 8.6 Hz, 2H, C15-H, C17-H), 7.61 (d, *J*_{H,H} = 8.6 Hz, 2H, C14-H, C18-H), 4.73 (s, 3H, C20-H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, Methanol-*d*₄, 25°C): δ = 169.5 (o, C19), 153.2 (+, C2), 149.5 (o, C4), 140.3 (o, C9), 139.1 (o, C16), 137.5 (+, C7), 132.5 (+, C14, C18), 132.0 (+, C7), 131.7 (+, C5), 130.8 (o, C10), 130.6 (+, C15, C17), 124.0 (o, C13), 119.9 (+, C8), 119.5 (o, C3), 96.7 (o, C12), 84.6 (o, C11), 46.4 (+, C20) ppm.

IR (ATR, cm⁻¹): 2183, 1584, 1541, 1415, 1385, 1283, 848, 779, 745, 695.

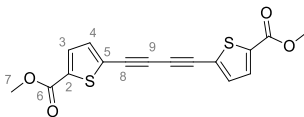
MS (ESI-MS) [C₁₉H₁₃NO₂+H⁺]: 288.0.

HRMS (ESI) [C₁₉H₁₃NO₂ +H⁺] gef. 288.1022, ber. 288.1025.

4.6 Versuche zu Kapitel 2.4

Allgemeine Vorschrift für die Glaser-Eglinton Kupplung:

Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Eine Suspension von CuI (48 mg, 0.25 mmol), NiCl₂·6H₂O (60 mg, 0.25 mmol) und TMEDA (0.15 mL, 1 mmol) wurde in abs. THF (25 mL) für 5 Min. gerührt. Danach wurde das terminale Acetylen (10 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Durchleitung von Luft für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (PE : EE – 1:1) gereinigt.

Dimethyl-5,5'-(buta-1,3-diin-1,4-diyl)bis(thiophen-2-carboxylat) (78)

Aus 2.00 mmol (332 mg) Methyl-5-ethynylthiophen-2-carboxylat wurden 0.99 mmol (325 mg, 99 %) Dimethyl 5,5'-(buta-1,3-diin-1,4-diyl)bis(thiophen-2-carboxylat) als gelb oranger Feststoff erhalten.

Smp.: 210.8 °C.

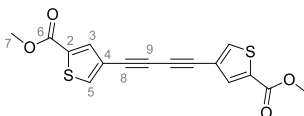
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.67 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 4.0 Hz, 2H, C3-H), 7.30 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 4.0 Hz, 2H, C4-H), 3.90 (s, 6H, C7-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 161.6 (o, C6), 135.6 (o, C2), 134.7 (+, C3), 133.2 (+, C4), 127.7 (o, C5), 79.5 (o, C9), 76.9 (o, C8), 52.6 (+, C7) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3102, 2959, 2140, 1710, 1513, 1438, 1425, 1288, 1189, 1101, 1034, 813, 743.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$]: 330.1.

HRMS (EI) [$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$] gef. 330.0025, ber. 330.0021.

Dimethyl-4,4'-(buta-1,3-diin-1,4-diyl)bis(thiophen-2-carboxylat) (79)

Aus 2.00 mmol (332 mg) Methyl-4-ethynylthiophen-2-carboxylat wurden 0.85 mmol (280 mg, 85 %) Dimethyl 4,4'-(buta-1,3-diin-1,4-diyl)bis(thiophen-2-carboxylat) als leicht brauner Feststoff erhalten.

Smp.: 178.7 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.82 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.4 Hz, 2H, C5-H), 7.75 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.4 Hz, 2H, C3-H), 3.90 (s, 6H, C7-H) ppm.

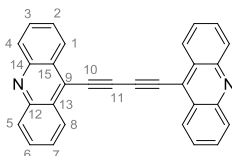
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 161.8 (o, C6), 137.2 (+, C3), 126.9 (+, C5), 134.0 (o, C2), 121.5 (o, C4), 75.7 (o, C8), 73.8 (o, C9), 52.5 (+, C7) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3108, 2142, 1724, 1525, 1433, 1243, 1123, 1067, 967, 884, 864, 780, 739, 611, 496, 433.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2]$: 330.1.

HRMS (EI) $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2]$ gef. 330.0023, ber. 330.0021.

1,4-Di(acridin-9-yl)buta-1,3-diin (80)



Aus 2.25 mmol (458 mg) 9-Ethynylacridin wurden 0.90 mmol (365 mg, 80 %) 1,4-Di(acridin-9-yl)buta-1,3-diin als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: $> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

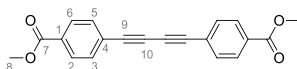
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 8.61 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 4H, C1-H, C8-H), 8.31 (d, 8.3 Hz, 4H, C4-H, C5-H), 7.87 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3, $J_{\text{H,H}}$ = 6.6, $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 4H, C3-H, C6-H), 7.73 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3, $J_{\text{H,H}}$ = 6.6, $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 4H, C2-H, C7-H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 148.6 (o, C12, C14), 130.6 (+, C3, C6), 130.4 (+, C4, C5), 127.6 (o, C13, C15), 127.5 (+, C1, C8), 126.4 (+, C2, C7), 125.3 (o, C9), 87.6 (o, C11), 77.2 (o, C10) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 1554, 1516, 1434, 1407, 1132, 857, 748, 647, 620, 612, 468.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁵³

Dimethyl-4,4'-(buta-1,3-diin-1,4-diyl)dibenzoat (81)



Aus 8.10 mmol (1.295 g) Methyl-4-ethynylbenzoat wurden 3.38 mmol (1.074 g, 83 %) Dimethyl-4,4'-(buta-1,3-diin-1,4-diyl)dibenzoat als weißer Pulver erhalten.

Smp. $191 - 192\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lit. $190 - 191\text{ }^{\circ}\text{C}$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.02 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.8$, $J_{\text{H,H}} = 1.9$, $J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 4H, C2-H, C6-H), 7.60 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.8$, $J_{\text{H,H}} = 1.9$, $J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 4H, C3-H, C5-H), 3.93 (s, 6H, C8-H) ppm.

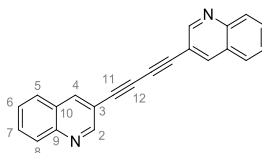
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 166.3 (o, C7), 132.5 (+, C3, C5), 130.6 (o, C1), 129.6 (+, C2, C6), 126.1 (o, C4), 81.9 (o, C9), 76.3 (o, C10), 52.4 (+, C8) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 2923, 1720, 1600, 1433, 1400, 1266, 1190, 1173, 1101, 1013, 851, 832, 763, 688, 521, 464.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$]: 318.2.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁵⁴

1,4-Di(chinolin-3-yl)buta-1,3-diin (82)



Aus 10.00 mmol (1.530 g) 3-Ethynylchinolin wurden 4.70 mmol (1.422 g, 94 %) 1,4-Di(chinolin-3-yl)buta-1,3-diin als weißer Feststoff erhalten.

Smp.: 232.8 °C (Lit. 233.7 °C).¹⁰⁴

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.99 (d, $J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 2H, C2-H), 8.36 (d, $J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 2H, C4-H), 8.11 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 2H, C8-H), 7.82 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 2H, C5-H), 7.77 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 6.9$, $J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 2H, C7-H), 7.60 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 6.9$, $J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 2H, C6-H) ppm.

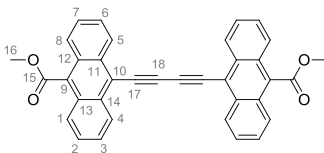
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 152.1 (+, C2), 147.2 (o, C9), 140.1 (+, C4), 130.9 (+, C7), 129.6 (+, C8), 127.7 (+, C5), 127.6 (+, C6), 127.0 (o, C10), 115.8 (o, C3), 80.1 (o, C11), 76.8 (o, C12) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 1568, 1486, 1357, 976, 918, 862, 786, 766, 748, 682, 641, 607, 535, 507, 474, 431.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2$]: 304.2.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁰⁴

Dimethyl-10,10'-(buta-1,3-diin-1,4-diyl)bis(anthracen-9-carboxylat) (83)



Aus 6.90 mmol (1.786 g) Methyl-10-ethinylantracen-9-carboxylat wurden 2.60 mmol (1.350 g, 75 %) Dimethyl-10,10'-(buta-1,3-diin-1,4-diyl)bis(anthracen-9-carboxylat) als oranger Feststoff erhalten.

Smp.: > 300 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.75 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 4H, C4-H, C5-H), 8.03 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 4H, C1-H, C8-H), 7.71 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.2, $J_{\text{H,H}}$ = 6.5, $J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 4H, C3-H, C6-H), 7.63 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.2, $J_{\text{H,H}}$ = 6.5, $J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 4H, C2-H, C7-H), 4.22 (s, 6H, C16-H) ppm.

Wegen geringe Löslichkeit konnten keine weiteren NMR-Spektren gemessen werden.

IR (ATR, cm^{-1}) 2958, 1707, 1442, 1427, 1279, 1230, 1209, 1153, 1013, 802, 757, 741, 648, 610.

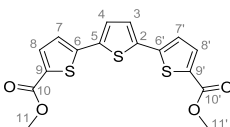
MS (EI-MS) [$\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{O}_4$]: 518.3.

HRMS (ESI) [$\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{O}_4$] gef. 518.1516, ber. 518.1518.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Thiophene:

Zu einer Lösung des entsprechenden Diacetyls (1 mmol) in Methanol (20 mL) wurde $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (960 mg, 4 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde für 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Ausschließend wurde dest. Wasser (50 mL) zugesetzt und die Lösung mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Trocknen mit MgSO_4 und Verdampfen des Lösungsmittels lieferte das Produkt.

Dimethyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-5,5''-dicarboxylat (84)



Aus 0.49 mmol (162 mg) Dimethyl-5,5'-(buta-1,3-diin-1,4-diyl)bis(thiophen-2-carboxylat) wurden 0.20 mmol (74 mg, 41 %) Dimethyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-5,5''-dicarboxylat als oranger Feststoff erhalten.

Smp.: 222 – 223 °C.

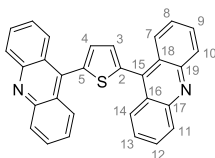
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 7.71 (d, $J_{\text{H,H}} = 4.0$ Hz, 2H, C8-H, C8'-H), 7.22 (s, 2H, C3-H, C4-H) 7.17 (d, $J_{\text{H,H}} = 4.0$ Hz, 2H, C7-H, C7'-H), 3.90 (s, 6H, C11-H) ppm.

Wegen geringe Löslichkeit konnten keine weiteren NMR-Spektren gemessen werden. IR (ATR, cm^{-1}): 1719, 1440, 1429, 1300, 1250, 1236, 1226, 1191, 1096, 1031, 986, 948, 863, 806, 778, 741, 452.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_3$]: 364.1.

HRMS (EI) [$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_3$] gef. 363.9897, ber. 363.9898.

2,5-Di(acridin-9-yl)thiophen (85)



Aus 0.25 mmol (101 mg) 1,4-Di(acridin-9-yl)buta-1,3-diin wurden 0.11 mmol (47 mg, 44 %) 2,5-Di(acridin-9-yl)thiophen als gelb-oranger Feststoff erhalten.

Smp.: > 250 °C (Lit. 283 °C).¹⁵⁵

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 8.33 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 4H, C7-H, C14-H), 8.19 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 4H, C10-H, C11-H), 7.86 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 6.5$, $J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 4H, C9-H, C12-H), 7.64 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 6.5$, $J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 4H, C8-H, C13-H), 7.50 (s, 2H, 3-H, 4-H) ppm.

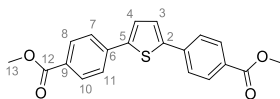
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 147.7 (o, C17, C19), 138.5 (o, C2, C5), 136.9 (o, C15), 129.3 (+, C3, C4), 129.2 (+, C9, C12), 128.8 (+, C10, C11), 125.5 (+, C7, C14), 125.3 (+, C8, C13), 125.2 (o, C16, C18) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 2921, 1541, 1515, 1459, 1205, 1259, 1146, 1034, 848, 796, 778, 751, 643, 633, 619, 600, 563, 415.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}]$ 438.2.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁵⁵

Dimethyl-4,4'-(thiophen-2,5-diyl)dibenzoat (86)



Aus 0.49 mmol (156 mg) Dimethyl-4,4'-(buta-1,3-diin-1,4-diyl)dibenzoat wurden 0.12 mmol (42 mg, 25 %) Dimethyl-4,4'-(thiophen-2,5-diyl)dibenzoat als weißer Feststoff erhalten. Smp.: 285 – 286 °C.

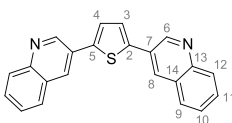
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 8.07 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.8$, $J_{\text{H,H}} = 1.8$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 4H, C8-H, C10-H), 7.70 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.8$, $J_{\text{H,H}} = 1.8$, $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 4H, C7-H, C11-H), 7.43 (s, 2H, C3-H, C4-H), 3.94 (s, 6H, C13-H) ppm.

Wegen geringe Löslichkeit konnten keine weiteren NMR-Spektren gemessen werden. IR (ATR, cm^{-1}): 2956, 1717, 1601, 1432, 1412, 1279, 1269, 1184, 1109, 854, 804, 764, 695.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}]$: 352.3.

HRMS (EI) $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}]$ gef. 352.0769, ber. 352.0769.

2,5-Di(chinolin-3-yl)thiophen (87)



Aus 0.25 mmol (76 mg) 1,4-Di(chinolin-3-yl)buta-1,3-diin wurden 0.25 mmol (84 mg, >99%) 2,5-Di(chinolin-3-yl)thiophen als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 248.5 °C.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 9.28 (d, $J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, 2H, C2-H), 8.37 (d, $J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, 2H, C4-H), 8.14 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 0.9$, $J_{\text{H,H}} = 1.7$, $J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2H, C8-H), 7.90 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 0.9$, $J_{\text{H,H}} = 1.7$, $J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2H, C5-H), 7.74 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.4$, $J_{\text{H,H}} = 7.0$, $J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2H, C7-H), 7.61 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 1.4$, $J_{\text{H,H}} = 7.0$, $J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2H, C6-H), 7.59 (s, 2H, C3-H, C4-H) ppm.

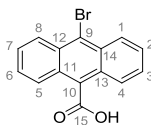
^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 148.2 (o, C2), 147.5 (o, C13), 141.3 (o, C2, C5), 131.4 (+, C11), 129.6 (+, C8), 129.4 (+, C12), 127.9 (o, C14), 127.9 (+, C3, C4), 127.5 (+, C9), 127.2 (o, C7), 125.7 (+, C10) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3024, 1570, 1489, 1338, 1289, 915, 845, 814, 781, 750, 618, 593, 563, 466, 440.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$]: 338.2.

HRMS (EI) [$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S} + \text{H}^+$] gef. 339.0956, ber. 339.0956.

10-Bromanthracen-9-carbonsäure



9-Anthracencarbonsäure (10 mmol, 2.220 g) wurde in Chloroform (100 mL) unter leichter Erwärmung gelöst. Danach wurde zu dieser Mischung eine Lösung von Brom (12 mmol, 0.62 mL) in Chloroform (5 mL) bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Gegen Ende der Reaktion schied sich das Produkt als gelb-graues Pulver ab. Das Produkt wurde abfiltriert und mit der verdünnten Sodalösung gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Es ergaben sich 2.528 g (8.4 mmol, 84 %) 10-Bromanthracen-9-carbonsäure als gelber Feststoff.

Smp.: 275 °C (Lit. - 267 – 268 °C).¹⁵⁶

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 8.52 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 2H, C1-H, C8-H), 8.07 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 2H, C4-H, C5-H), 7.82 – 7.70 (m, 4H, C2-H, C3-H, C6-H, C7-H) ppm.

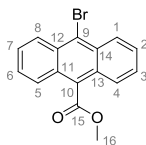
^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 169.7 (o, C15), 131.2 (o, C10), 129.2 (o, C11, C13), 128.2 (+, C3, C6), 127.5 (+, C2, C7), 127.4 (+, C1, C8), 127.2 (o, C12, C14), 125.6 (+, C4, C5), 123.1 (o, C9) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 1675, 1487, 1445, 1292, 1263, 1248, 898, 758, 729, 648, 475.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BrO}_2$] 300.1.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁵⁷

10-Bromanthracen-9-carbonsäuremethylester



Zu einer Suspension aus 10-Bromanthracen-9-carbonsäure (14.2 mmol, 4.278 g) in Toluol (70 mL) wurde Trifluoressigsäureanhydrid (7.9 mL) gegeben. 10-Bromanthracen-9-carbonsäure wurde nach kurzer Zeit bei leichter Erwärmung gelöst. Anschließend wurde Methanol (7.9 mL) zugetropft. Nach 5 Stunden wurde NaOH (10% in Wasser) zugegeben. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert. Es ergaben sich 4.102 g (13 mmol, 92 %) eines gelben Feststoffes.

Smp.: 103.8 °C (Lit. 112 – 112.5 °C).¹⁵⁸

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.59 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 2H, C4-H, C5-H), 7.97 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, 2H, C1-H, C8-H), 7.66 – 7.7.54 (m, 4H, C2-H, C3-H, C6-H, C7-H), 4.19 (s, 3H, C16-H) ppm.

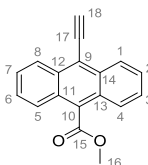
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 169.8 (o, C15), 130.0 (o, C11, C13), 128.9 (o, C10), 128.7 (o, C12, C14), 128.3 (+, C3, C6), 127.3 (+, C2, C7), 127.2 (+, C1, C8), 125.7 (o, C9), 125.4 (+, C4, C5), 52.9 (+, C16) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 2954, 1704, 1444, 1427, 1229, 1206, 1153, 1010, 885, 757, 734, 634.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrO}_2]$ 314.1.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁵⁸

Methyl-10-ethinylanthracen-9-carboxylat



Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zu einer Lösung 10-Bromanthracen-9-carbonsäuremethylester (12.20 mmol, 3.845 g) in abs. Triethylamin (40 mL) wurden Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.12 mmol, 84 mg) und CuI (0.20 mmol, 38 mg) gegeben. Nachdem wurde zu dieser Suspension 2-Methylbut-3-in-2-ol (13 mmol, 1.27 mL) zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss für 2 Stunden gekocht. Nach der beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Gemisch abgekühlt, mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Organische Phasen wurden geeinigt, mit MgSO₄ getrocknet und durch Celite und Kieselgel abfiltriert. Alle flüchtigen Verbindungen wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in abs. Toluol (50 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurden Kaliumphosphat (12.00 mmol, 2.559 g) und gepulvertes Kaliumhydroxid (12.00 mmol, 672 mg) beim Rühren gegeben. Nachdem wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluss für 15 Min. gelassen und nach der Abkühlung durch Kieselgel abfiltriert. Das Filtrat wurde abrotiert. Es ergab sich ein gelb oranger Feststoff (2.350 g, 9.04 mmol, 75%).

Smp.: 135.3 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.63 (dd, *J*_{H,H} = 1.8, *J*_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, C1-H, C8-H), 7.99 (dd, *J*_{H,H} = 1.8, *J*_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, C4-H, C5-H), 7.63 – 7.54 (m, 4H, C2-H, C3-H, C6-H, C7-H), 4.18 (s, 3H, C16-H), 4.05 (s, 1H, C18-H) ppm.

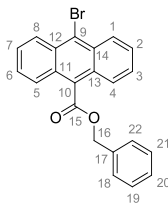
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 169.8 (o, C15), 132.5 (o, C12, C14), 128.3 (o, C10), 127.7 (o, C11, C13), 127.2 (+, C1, C8), 127.0 (+, C3, C6), 126.9 (+, C2, C7), 125.4 (+, C4, C5), 119.0 (o, C9), 89.8 (+, C18), 79.9 (o, C17), 52.8 (+, C16) ppm.

IR (ATR, cm⁻¹) 3242, 1703, 1433, 1276, 1229, 1212, 1014, 772, 720, 649, 619, 470, 423.

MS (EI-MS) [C₁₈H₁₂O₂] 260.2.

HRMS (EI) [C₁₈H₁₂O₂] gef. 260.0839, ber. 260.0837.

10-Bromanthracen-9-carbonsäurebenzylester



Zu einer Suspension aus 10-Bromanthracen-9-carbonsäure (2.00 mmol, 602 mg) in Toluol (80 mL) wurde Trifluoressigsäureanhydrid (1.1 mL) gegeben. 10-Bromanthracen-9-carbonsäure wurde nach kurzer Zeit bei leichter Erwärmung gelöst. Anschließend wurde Methanol (1.1 mL) zugetropft. Nach 5 Stunden wurde NaOH (10% in Wasser) zugegeben. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Nach der Umkristallisation aus Toluol ergibt sich das Produkt (592 mg, 1.50 mmol, 75 %) als gelber Feststoff.

Smp.: 144.3 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.57 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 0.8$, $J_{\text{H,H}} = 1.0$, $J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2H, C1-H, C8-H), 7.91 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 0.8$, $J_{\text{H,H}} = 1.0$, $J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2H, C4-H, C5-H), 7.63 – 7.57 (m, 2H), 7.55 – 7.48 (m, 4H), 7.44 – 7.35 (m, 3H), 5.65 (s, 2H, C16-H) ppm.

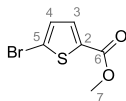
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 169.2 (o, C15), 135.4 (o, C17), 130.0 (o, C11, C13), 128.8 (+, C19, C21), 128.7 (+, C18, C22), 128.7 (o, C10), 128.6 (+, C20), 128.3 (+, C3, C6), 127.8 (o, C12, C14), 127.3 (+, C2, C7), 127.2 (+, C1, C8), 125.6 (o, C9), 125.3 (+, C4, C5), 67.8 (-, C16) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 1717, 1212, 1157, 1159, 1018, 903, 755, 728, 693, 641.

MS (EI-MS) $[\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BrO}_2]$ 390.1.

HRMS (ESI) $[\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrO}_2 + \text{Na}^+]$ gef. 413.0153, ber. 413.0148.

5-Bromthiophen-2-carbonsäuremethylester



5-Bromthiophen-2-carbonsäure (2.975 g, 14.40 mmol) wurde in Methanol (30 mL) gelöst. Danach wurden zu dieser Mischung 1.5 mL konz. Schwefelsäure gegeben. Die Reaktion wurde unter Rückfluss für 12 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Ethylacetat extrahiert und mit Wasser (3 x 30 mL) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde danach im Vakuum entfernt. Es ergab sich ein weißer Feststoff (3.045 g, 13.80 mmol, 96 %).

Smp.: 68.7 °C (Lit. 58 – 59 °C).¹⁵⁹

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.55 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 3.8 Hz, 1H, C3-H), 7.07 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 3.8 Hz, 1H, C4-H), 3.88 (s, 3H, C7-H) ppm.

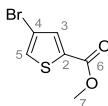
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 161.6 (o, C6), 134.7 (o, C2), 133.7 (+, C3), 130.9 (+, C4), 120.3 (o, C5), 52.4 (+, C7) ppm.

IR (ATR, cm⁻¹) 2944, 1708, 1531, 1436, 1411, 1331, 1251, 1190, 1091, 1049, 953, 811, 739.

MS (EI-MS) [C₆H₅BrO₂]: 222.0.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁵⁹

4-Bromthiophen-2-carbonsäuremethylester



4-Bromthiophen-2-carbonsäure (1.035 g, 5.00 mmol) wurde in Methanol (20 mL) gelöst. Danach wurde zu dieser Mischung 1 mL konz. Schwefelsäure gegeben. Die Reaktion wurde unter Rückfluss für 24 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Ethylacetat extrahiert und mit Wasser (3 x 30 mL) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Es ergab sich leicht gelbes Öl (1.00 g, 4.50 mmol, 90 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.69 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5 Hz, 1H, C3-H), 7.45 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 1.5 Hz, 1H, C5-H), 3.90 (s, 3H, C7-H) ppm.

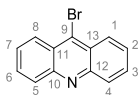
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 161.5 (o, C6), 135.5 (+, C3), 134.5 (o, C2), 129.6 (+, C5), 110.6 (o, C4), 52.5 (+, C7) ppm.

IR (ATR, cm⁻¹) 3103, 2951, 1709, 1434, 1402, 1283, 1244, 1181, 1095, 1063, 826, 766, 578.

MS (EI-MS) [C₆H₅BrO₂]: 222.0.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁶⁰

9-Bromacridin



Eine Mischung aus *N*-Phenylanthranilsäure (58.10 mmol, 12.390 g) und Phosphoroxobromid (25 g) wurde ohne Lösungsmittel bei 130 °C für 3 Stunden erhitzt. Nach 3 Stunden wurde die Mischung abgekühlt und vorsichtig (!!!) mit wäss. Ammoniaklösung (15%) versetzt. Danach wurde die entstandene Suspension mit Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden abermals mit Ammoniak- und Kochsalzlösungen gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt (55.80 mmol, 14.330 g, 96 %) fällt als orange-brauner Feststoff an.

Smp. 104.0 °C (Lit. 113 – 114 °C).¹⁶¹

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.43 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 2H, C1-H, C8-H), 8.29 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 2H, C4-H, C5-H), 7.82 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3, $J_{\text{H,H}}$ = 6.6, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 2H, C3-H, C6-H), 7.65 (ddd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.3, $J_{\text{H,H}}$ = 6.6, $J_{\text{H,H}}$ = 8.8 Hz, 2H, C2-H, C7-H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 148.2 (o, C10, C12), 136.9 (o, C9) 131.1 (+, C3, C6), 129.1 (+, C4, C5), 127.6 (+, C2, C7), 127.5 (+, C1, C8), 126.3 (o, C11, C13) ppm.

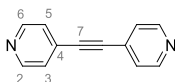
IR (ATR, cm⁻¹) 1626, 1515, 1469, 1386, 1308, 1272, 922, 845, 797, 743, 639, 599, 556.

MS (EI-MS) [C₁₃H₈BrN]: 257.1.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁶¹

4.7 Versuche zu Kapitel 2.5

Di(4-pyridyl)acetylen (83)



Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zu einer Lösung von 4-Iodpyridin (779 mg, 3.80 mmol) in abs. Diethylamin (10 mL) wurde Pd(PPh₃)₂Cl₂ (70 mg, 27 μ mol) sowie CuI (10 mg, 50 μ mol) gegeben. Nach 5 Minuten wurde

zu der Suspension bei Raumtemperatur 4-Ethynylpyridin (400 mg, 3.90 mmol) als Lösung in abs. Diethylamin (5 mL) langsam zugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluss für 2 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion mit Wasser versetzt und dreimal mit je 30 mL Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat erfolgte die säulenchromatographische Reinigung (PE : EE – 2:1). Das Produkt (648 mg, 3.60 mmol, 95 %) ergibt sich als weiß-grauer Feststoff.

Smp.: 121.7 °C (Lit. 118 °C)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.66 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.6, $J_{\text{H,H}}$ = 4.4 Hz, 4H, C2-H, C6-H), 7.41 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 1.6, $J_{\text{H,H}}$ = 4.4 Hz, 4H, C3-H, C5-H) ppm.

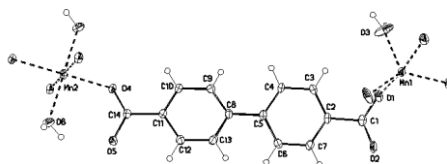
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 150.0 (+, C2, C6), 130.2 (o, C4), 124.6 (+, C3, C5), 90.6 (o, C7) ppm.

IR (ATR, cm^{-1}) 3034, 1595, 1540, 1522, 1412, 1088, 993, 856, 823, 549, 527, 516.

MS (EI-MS) [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$]: 180.1.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁶²

MOF 88



Mangan(II)chlorid (0.075 mmol, 10 mg), Dipyritylacetylen (0.075 mmol, 14 mg) und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (0.075 mmol, 18 mg) wurden in einer Mischung aus Dimethylformamid (8 mL), Wasser (1 mL) und Ethanol (1 mL) in einem dickwandigem Glasrohr suspendiert. Anschließend wird das verschlossene Rohr unter 110 °C für 3 Tage gelassen. Nach drei Tage wurde Temperatur in Schritten von 5 °C/Stunde auf Raumtemperatur abgesenkt. Es bilden sich lange gelbe Nadeln (14 mg), welche nach Filtration mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. Es wurde gefunden, dass gebildete Kristalle nur aus Mangan(II)ionen und und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure entstehen.

Empirische Formel	$\text{Mn}_2(\text{OOC-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Molmasse (g/mol)	644.34
Kristallgröße	0.36 x 0.06 x 0.06 mm
Kristallsystem	Monoclinic
T, K	173 (2)
Raumgruppe	C2/c (no.15)
$a, \text{\AA}$	53.097(8)
$b, \text{\AA}$	6.495(1)
$c, \text{\AA}$	7.352(1)
Zellvolumen, \AA^3	2535.4(6)
Z	4
Ber. Dichte (g/cm^3)	1.688 g/cm^3
Abs. Koeff. ($\text{MoK}_\alpha, \text{mm}^{-1}$)	1.062
$F(000)$	1312
$2\theta_{\text{max}}(^{\circ})$	27.48
h, k, l	$\pm 68, \pm 8, \pm 9$
Refl. / unique / R(int)	20836 / 2911 / 0.0587
Data / restraints / parameters	2911 / 5 / 198
GoF (F^2)	1.098
$R_I [I > 2\sigma(I)]$	0.0259
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0599
R_I (all data)	0.0287
wR_2 (all data)	0.0612

Größter Peak / Loch (\AA^3 , e)

0.321 / -0.406

Bindungslängen (\AA) von *pseudo*-MOF

Mn(1)-O(2)#1	2.0653(14)	C(1)-C(2)	1.500(3)
Mn(1)-O(2)#2	2.0653(14)	C(2)-C(3)	1.388(3)
Mn(1)-O(3)	2.100(2)	C(2)-C(7)	1.393(3)
Mn(1)-O(1)	2.1558(16)	C(3)-C(4)	1.393(3)
Mn(1)-O(1)#3	2.1558(16)	C(4)-C(5)	1.397(3)
Mn(2)-O(5)#4	2.1642(15)	C(5)-C(6)	1.396(3)
Mn(2)-O(5)#5	2.1642(15)	C(5)-C(8)	1.488(3)
Mn(2)-O(6)#6	2.1761(14)	C(6)-C(7)	1.379(3)
Mn(2)-O(6)	2.1761(14)	C(8)-C(9)	1.394(3)
Mn(2)-O(4)#6	2.1795(14)	C(8)-(13)	1.396(3)
Mn(2)-O(4)	2.1795(14)	C(9)-(10)	1.392(3)
O(1)-C(1)	1.269(2)	C(10)-C(11)	1.386(3)
O(2)-C(1)	1.251(3)	C(11)-C(12)	1.394(3)
O(2)-Mn(1)#2	2.0653(14)	C(11)-C(14)	1.495(2)
O(4)-C(14)	1.248(2)	C(12)-C(13)	1.384(3)
O(5)-C(14)	1.248(2)		
O(5)-Mn(2)#7	2.1642(15)		

Bindungswinkeln ($^\circ$) von *pseudo*-MOF

O(2)#1-Mn(1)-O(2)#2	131.38(10)	C(2)-C(3)-C(4)	120.19(19)
O(2)#1-Mn(1)-O(3)	114.31(5)	C(2)-C(3)-H(3)	119.9
O(2)#2-Mn(1)-O(3)	114.31(5)	C(4)-C(3)-H(3)	119.9
O(2)#1-Mn(1)-O(1)	86.99(6)	C(3)-C(4)-C(5)	120.60(19)

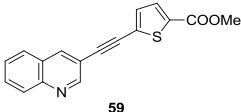
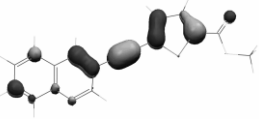
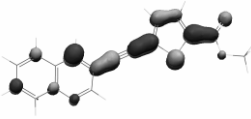
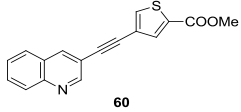
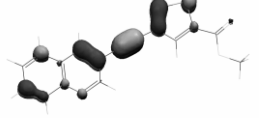
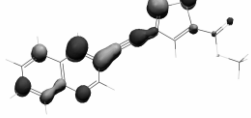
O(2)#2-Mn(1)-O(1)	96.36(6)	C(3)-C(4)-H(4)	119.7
O(3)-Mn(1)-O(1)	85.94(4)	C(5)-C(4)-H(4)	119.7
O(2)#1-Mn(1)-O(1)#3	96.36(6)	C(6)-C(5)-C(4)	118.34(18)
O(2)#2-Mn(1)-O(1)#3	86.99(6)	C(6)-C(5)-C(8)	120.12(17)
O(3)-Mn(1)-O(1)#3	85.94(4)	C(4)-C(5)-C(8)	121.52(18)
O(1)-Mn(1)-O(1)#3	171.88(8)	C(7)-C(6)-C(5)	121.10(19)
O(5)#4-Mn(2)-O(5)#5	180.00(5)	C(7)-C(6)-H(6)	119.4
O(5)#4-Mn(2)-O(6)#6	88.32(5)	C(5)-C(6)-H(6)	119.4
O(5)#5-Mn(2)-O(6)#6	91.68(5)	C(6)-C(7)-C(2)	120.22(19)
O(5)#4-Mn(2)-O(6)	91.68(5)	C(6)-C(7)-H(7)	119.9
O(5)#5-Mn(2)-O(6)	88.32(5)	C(2)-C(7)-H(7)	119.9
O(6)#6-Mn(2)-O(6)	180.00(7)	C(9)-C(8)-C(13)	118.15(18)
O(5)#4-Mn(2)-O(4)#6	85.99(5)	C(9)-C(8)-C(5)	122.17(18)
O(5)#5-Mn(2)-O(4)#6	94.01(5)	C(13)-C(8)-C(5)	119.69(18)
O(6)#6-Mn(2)-O(4)#6	95.70(5)	C(10)-C(9)-C(8)	120.82(18)
O(6)-Mn(2)-O(4)#6	84.30(5)	C(10)-C(9)-H(9)	119.6
O(5)#4-Mn(2)-O(4)	94.01(5)	C(8)-C(9)-H(9)	119.6
O(5)#5-Mn(2)-O(4)	85.99(5)	C(11)-C(10)-C(9)	120.50(18)
O(6)#6-Mn(2)-O(4)	84.30(5)	C(11)-C(10)-H(10)	119.7
O(6)-Mn(2)-O(4)	95.70(5)	C(9)-C(10)-H(10)	119.7
O(4)#6-Mn(2)-O(4)	180.00(5)	C(10)-C(11)-C(12)	119.04(18)
C(1)-O(1)-Mn(1)	126.39(13)	C(10)-C(11)-C(14)	121.33(17)
C(1)-O(2)-Mn(1)#2	126.93(14)	C(12)-C(11)-C(14)	119.64(17)
Mn(1)-O(3)-H(3O1)	126.8(14)	C(13)-C(12)-C(11)	120.32(19)
C(14)-O(4)-Mn(2)	128.68(12)	C(13)-C(12)-H(12)	119.8

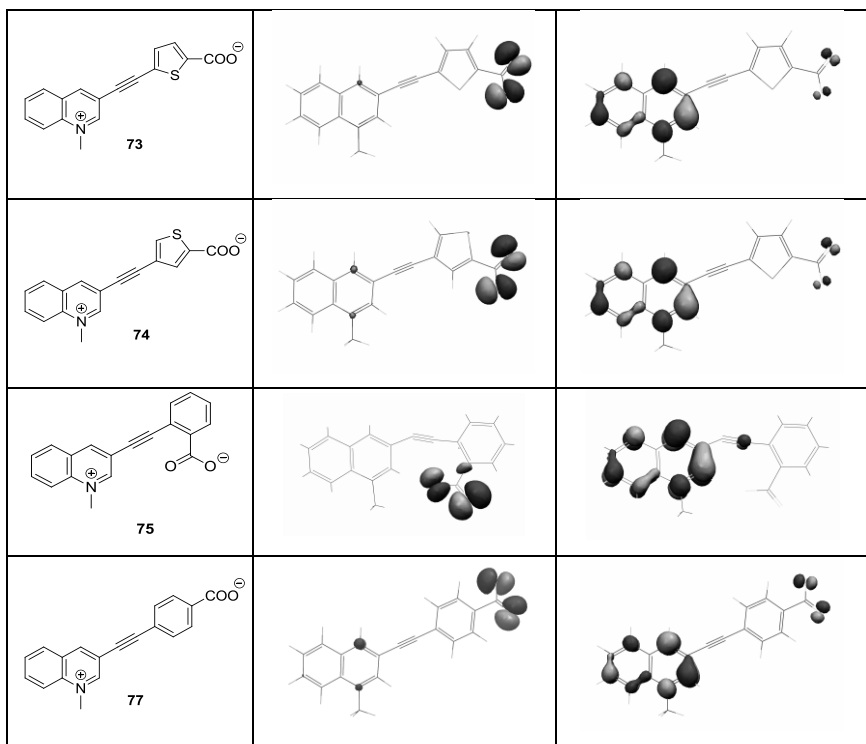
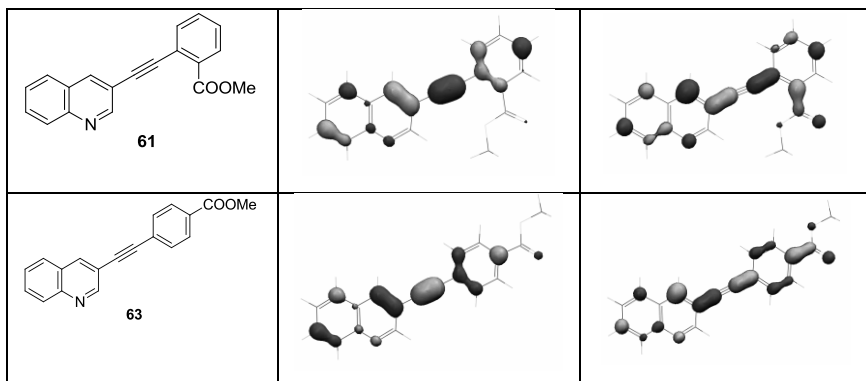
C(14)-O(5)-Mn(2)#7	127.12(14)	C(11)-C(12)-H(12)	119.8
Mn(2)-O(6)-H(6O1)	120.1(17)	C(12)-C(13)-C(8)	121.15(19)
Mn(2)-O(6)-H(6O2)	112.2(18)	C(12)-C(13)-H(13)	119.4
O(2)-C(1)-O(1)	123.44(18)	C(8)-C(13)-H(13)	119.4
O(2)-C(1)-C(2)	117.39(18)	O(4)-C(14)-O(5)	123.21(16)
O(1)-C(1)-C(2)	119.16(18)	O(4)-C(14)-C(11)	119.03(16)
C(3)-C(2)-C(7)	119.47(18)	O(5)-C(14)-C(11)	117.76(16)
C(3)-C(2)-C(1)	121.06(18)		
C(7)-C(2)-C(1)	119.43(18)		

Benutzte Symmetrietransformationen zur Generierung von äquivalenten Atomen:

#1 x,-y+2,z+1/2 #2 -x,-y+2,-z #3 -x,y,-z+1/2 #4 x,-y+1,z+1/2 #5 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2 #6 -x+1/2,-y+1/2,-z+1 #7 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2

HOMO- und LUMO-Profil (Kap. 2.3.2)

Substanz	HOMO	LUMO
 59		
 60		



Literatur

- [1] Fischer, E.; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1882**, 212, 316-339.
- [2] Kushi, Y.; Fernando, Q.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1965-1968.
- [3] Baker, W.; Ollis, W. D.; Poole, V. D.; *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1949**, 307-314.
- [4] Katritzky, A. R.; *Chem. Ind. (London)* **1955**, 521.
- [5] Newton, C. G.; Ramsden, C. A.; *Tetrahedron* **1982**, 38, 2965-3011.
- [6] Ramsden, C. A.; *Tetrahedron* **1977**, 33, 3193-3202.
- [7] Ollis, W. D.; Stanforth, S. P.; Ramsden, C. A.; *Tetrahedron* **1985**, 41, 2239-2329.
- [8] Ollis, W. D.; Stanforth, S. P.; Ramsden, C. A.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 945-952.
- [9] Ollis, W. D.; Stanforth, S. P.; Ramsden, C. A.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 953-956.
- [10] Ollis, W. D.; Stanforth, S. P.; Ramsden, C. A.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 957-960.
- [11] Ollis, W. D.; Stanforth, S. P.; Ramsden, C. A.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 961-963.
- [12] Ollis, W. D.; Stanforth, S. P.; Ramsden, C. A.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 965-968.
- [13] Ramsden, C. A.; *Tetrahedron* **2013**, 69, 4146-4159.
- [14] Fagan, P. J.; Neidert, E. E.; Nye, M. J.; O'Hare, M. J.; Tang, W.-P.; *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 904-912.
- [15] Schmidt, A.; *Adv. Heterocycl. Chem.*; Academic Press: 2003; Vol. 85, p 67-171.
- [16] Hoppe-Seyler, F. A.; *Z. Physiol. Chem.* **1933**, 222.
- [17] Quast, H.; Frankenfeld, E.; *Angew. Chem.* **1965**, 77, 680-680.
- [18] Schmidt, A.; Beutler, A.; Habeck, T.; Mordhorst, T.; Snovydyovych, B.; *Synthesis* **2006**, 2006, 1882-1894.
- [19] Katritzky, A. R.; Faid-Allah, H. M.; *Synthesis* **1983**, 1983, 149-151.
- [20] Manjare, S. T.; Singh, H. B.; Butcher, R. J.; *Tetrahedron* **2012**, 68, 10561-10566.
- [21] Delaude, L.; Demonceau, A.; Wouters, J.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 1882-1891.

- [22] Vogt, M.; Bennett, J. E.; Huang, Y.; Wu, C.; Schneider, W. F.; Brennecke, J. F.; Ashfeld, B. L.; *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11134-11138.
- [23] Tommasi, I.; Sorrentino, F.; *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2141-2145.
- [24] Schmidt, A.; Beutler, A.; Albrecht, M.; Snovydyovych, B.; Ramirez, F. J.; *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 287-295.
- [25] Jahns, E.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2518-2523.
- [26] Hantzsch, A.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 31-40.
- [27] Jahns, E.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 2840-2843.
- [28] Quast, H.; Schmitt, E.; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *732*, 43-63.
- [29] Crabtree, R. H.; *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755-766.
- [30] Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [31] Pan, W.; Shevlin, P. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5091-5094.
- [32] Schmidt, A.; Merkel, L.; Eisfeld, W.; *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 2124-2130.
- [33] Schmidt, A.; Münster, N.; Dreger, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2790-2793.
- [34] Schmidt, A.; Habeck, T.; Kindermann, M. K.; Nieger, M.; *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5977-5982.
- [35] Schmidt, A.; Topp, M.; Mordhorst, T.; Schneider, O.; *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1842-1848.
- [36] Albrecht, M.; Schneider, O.; Schmidt, A.; *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1445-1453.
- [37] Schmidt, A.; Albrecht, M.; Mordhorst, T.; Topp, M.; Jeschke, G.; *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2793-2800.
- [38] Wanzlick, H. W.; Schikora, E.; *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494-494.
- [39] Wanzlick, H. W.; *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129-134.
- [40] Wanzlick, H. W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75-80.
- [41] Wanzlick, H. W.; Schikora, E.; *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389-2393.
- [42] Schönherr, H.-J.; Wanzlick, H. W.; *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037-1046.
- [43] Schönherr, H.-J.; Wanzlick, H. W.; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *731*, 176-179.
- [44] Igau, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463-6466.

- [45] Herrmann, W. A.; Köcher, C.; Gooßen, L. J.; Artus, G. R. J.; *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627-1636.
- [46] Arduengo, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027-11028.
- [47] Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [48] Arduengo, A. J.; Bock, H.; Chen, H.; Denk, M.; Dixon, D. A.; Green, J. C.; Herrmann, W. A.; Jones, N. L.; Wagner, M.; West, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641-6649.
- [49] Kuhn, N.; Kratz, T.; *Synthesis* **1993**, *1993*, 561-562.
- [50] Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J.-P.; Ebel, K.; Brode, S.; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119-1122.
- [51] Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J.-P.; Ebel, K.; Brode, S.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021-1023.
- [52] Mayer, U. F. J.; Murphy, E.; Haddow, M. F.; Green, M.; Alder, R. W.; Wass, D. F.; *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4287-4299.
- [53] Raubenheimer, H. G.; Cronje, S.; *Dalton Trans.* **2008**, 1265-1272.
- [54] Aldeco-Perez, E.; Rosenthal, A. J.; Donnadiu, B.; Parameswaran, P.; Frenking, G.; Bertrand, G.; *Science* **2009**, *326*, 556-559.
- [55] Schmidt, A.; Snovydyovych, B.; Habeck, T.; Dröttboom, P.; Gjika, M.; Adam, A.; *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 4909-4916.
- [56] Kayaki, Y.; Yamamoto, M.; Ikariya, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4194-4197.
- [57] Castells, J.; Calahorra, F. L.; Domingo, L.; *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5457-5458.
- [58] Dreger, A.; Cisneros Camuña, R.; Münster, N.; Rokob, T. A.; Pápai, I.; Schmidt, A.; *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 4296-4305.
- [59] Dreger, A.; Nieger, M.; Drafz, M. H. H.; Schmidt, A.; *Z. Naturforschung B* **2012**, *67b*, 359 - 367.
- [60] Liu, M.; Nieger, M.; Schmidt, A.; *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 477-479.
- [61] Farber, C.; Leibold, M.; Bruhn, C.; Maurer, M.; Siemeling, U.; *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 227-229.
- [62] Schmidt, A.; Wiechmann, S.; Freese, T.; *ARKIVOC* **2013**, *2013*, 424 - 469.

- [63] Müller, T. E.; Beller, M.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675-704.
- [64] Li, Y.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9295-9306.
- [65] Negishi, E.-i.; Anastasia, L.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979-2018.
- [66] Balova, I. A.; Morozkina, S. N.; Knight, D. W.; Vasilevsky, S. F.; *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 107-109.
- [67] Glaser, C.; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1870**, *154*, 137-171.
- [68] Jouvin, K.; Veillard, R.; Theunissen, C.; Alayrac, C.; Gaumont, A.-C.; Evano, G.; *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4592-4595.
- [69] Krytchankou, I. S.; Krupenya, D. V.; Gurzhiy, V. V.; Belyaev, A. A.; Karttunen, A. J.; Koshevoy, I. O.; Melnikov, A. S.; Tunik, S. P.; *J. Organomet. Chem.* **2013**, *723*, 65-71.
- [70] *March's Advanced Organic Chemistry*; 6th ed.; Wiley: New York, 2007.
- [71] Glaser, C.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424.
- [72] Dembinski, R.; Bartik, T.; Bartik, B.; Jaeger, M.; Gladysz, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 810-822.
- [73] Gibtner, T.; Hampel, F.; Gisselbrecht, J.-P.; Hirsch, A.; *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 408-432.
- [74] Stephens, R. D.; Castro, C. E.; *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313-3315.
- [75] Castro, C. E.; Havlin, R.; Honwad, V. K.; Malte, A. M.; Moje, S. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6464-6470.
- [76] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [77] Tohda, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N.; *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, C53-C56.
- [78] Sonogashira, K.; Fujikura, Y.; Yatake, T.; Toyoshima, N.; Takahashi, S.; Hagihara, N.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 101-108.
- [79] Nast, R.; *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 89-124.
- [80] Long, N. J.; Williams, C. K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2586-2617.
- [81] D'Amato, R.; Furlani, A.; Colapietro, M.; Portalone, G.; Casalbani, M.; Falconieri, M.; Russo, M. V.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 13-22.
- [82] Osakada, K.; Hamada, M.; Yamamoto, T.; *Organometallics* **2000**, *19*, 458-468.

- [83] Wuttke, E.; Nägele, B.; Weibert, B.; Kessler, F.; *Organometallics* **2011**, *30*, 6270-6282.
- [84] Bruce, M. I.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197-257.
- [85] Touchard, D.; Dixneuf, P. H.; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180, Part 1*, 409-429.
- [86] Bruce, M. I.; *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 91-119.
- [87] Selegue, J. P.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1543-1563.
- [88] Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1627-1657.
- [89] Bruce, M. I.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1603-1625.
- [90] Davison, A.; Selegue, J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7763-7765.
- [91] Hoberg, H.; Gotor, V.; Mynott, R.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, *149*, 1-4.
- [92] Berke, H.; *Z. Naturforschung B* **1980**, *35b*, 86 - 90.
- [93] Höhn, A.; Werner, H.; *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 255-272.
- [94] Werner, H.; Rappert, T.; *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 669-678.
- [95] Orita, A.; Otera, J.; *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5387-5412.
- [96] Görl, C.; Alt, H. G.; *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4580-4592.
- [97] König, B.; Pitsch, W.; Klein, M.; Vasold, R.; Prall, M.; Schreiner, P. R.; *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1742-1746.
- [98] Yelamagad, C. V.; Hiremath, U. S.; Shankar Rao, D. S.; Krishna Prasad, S.; *Chem. Commun.* **2000**, 57-58.
- [99] Kondo, K.; Fujitani, T.; Ohnishi, N.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 429-433.
- [100] Lee, M.; Kim, J.-W.; Peleshanko, S.; Larson, K.; Yoo, Y.-S.; Vaknin, D.; Markutsya, S.; Tsukruk, V. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9121-9128.
- [101] Rosowsky, A.; Forsch, R. A.; Sibley, C. H.; Inderlied, C. B.; Queener, S. F.; *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 1475-1486.
- [102] Shi Shun, A. L. K.; Tykwinski, R. R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1034-1057.
- [103] Havens, S. J.; Hergenrother, P. M.; *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1763-1765.
- [104] Rodríguez, J. G.; de los Rios, C.; Lafuente, A.; *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9042-9051.
- [105] Farr, R. N.; Alabaster, R. J.; Chung, J. Y. L.; Craig, B.; Edwards, J. S.; Gibson, A. W.; Ho, G.-J.; Humphrey, G. R.; Johnson, S. A.; Grabowski, E. J. J.; *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 3503-3515.

- [106] Padwa, A.; Krumpe, K. E.; Kassir, J. M.; *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4940-4948.
- [107] Pourjavadi, A.; Marandi, G. B.; *J. Chem. Res.* **2002**, *11*, 552 - 555.
- [108] Nakano, Y.; Ishizuka, K.; Muraoka, K.; Ohtani, H.; Takayama, Y.; Sato, F.; *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2373-2376.
- [109] Lespiau, R.; Guillemonat, U.; *Kolloid-Zeitschrift* **1933**, *63*, 84-87.
- [110] Liebermann, C.; Kretschmer, O.; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1871**, *158*, 230-244.
- [111] Liebermann, C.; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1865**, *135*, 266-290.
- [112] Wiechmann, S.; Freese, T.; Drafz, M. H. H.; Hubner, E. G.; Namyslo, J. C.; Nieger, M.; Schmidt, A.; *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11822-11824.
- [113] Szesni, N.; Drexler, M.; Fischer, H.; *Organometallics* **2006**, *25*, 3989-3995.
- [114] Strinitz, F.; Tucher, J.; Januszewski, J. A.; Waterloo, A. R.; Stegner, P.; Förtsch, S.; Hübner, E.; Tykwinski, R. R.; Burzlaff, N.; *Organometallics* **2014**, *33*, 5129-5144.
- [115] Rigaut, S.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1585-1601.
- [116] Asay, M.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4796-4799.
- [117] Meana, I.; Espinet, P.; Albéniz, A. C.; *Organometallics* **2014**, *33*, 1-7.
- [118] Osakada, K.; Takizawa, T.; Yamamoto, T.; *Organometallics* **1995**, *14*, 3531-3538.
- [119] Kuang, S.-M.; Zhang, Z.-Z.; Wang, Q.-G.; C. W. Mak, T.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1115-1120.
- [120] Kessler, F.; Weibert, B.; Fischer, H.; *Organometallics* **2010**, *29*, 5154-5161.
- [121] Kessler, F.; Szesni, N.; Pöhako, K.; Weibert, B.; Fischer, H.; *Organometallics* **2009**, *28*, 348-354.
- [122] Szesni, N.; Drexler, M.; Maurer, J.; Winter, R. F.; de Montigny, F.; Lapinte, C.; Steffens, S.; Heck, J.; Weibert, B.; Fischer, H.; *Organometallics* **2006**, *25*, 5774-5787.
- [123] Thomas, R.; Lakshmi, S.; Pati, S. K.; Kulkarni, G. U.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24674-24677.
- [124] Katsuyama, I.; Chouthaiwale, P. V.; Cui, H.-L.; Ito, Y.; Sando, A.; Tokiwa, H.; Tanaka, F.; *Tetrahedron* **2013**, *69*, 4098-4104.
- [125] Yamaguchi, Y.; Tanaka, T.; Kobayashi, S.; Wakamiya, T.; Matsubara, Y.; Yoshida, Z.-i.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9332-9333.

- [126] *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press, 1997.
- [127] Smith, G. T.; Howard, J. A. K.; Wallis, J. D.; *PCCP* **2001**, 3, 4501-4507.
- [128] Fan, M.-F.; Lin, Z.; McGrady, J. E.; Mingos, D. M. P.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 563-568.
- [129] Dykstra, C. E.; Arduengo, A. J.; Fukunaga, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6007-6012.
- [130] Strozier, R. W.; Caramella, P.; Houk, K. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1340-1343.
- [131] Schmidt, A.; Kindermann, M. K.; *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4636-4644.
- [132] Schmidt, A.; *Curr. Org. Chem.* **2004**, 8, 653-670.
- [133] Schmidt, A.; Mordhorst, T.; *ARKIVOC* **2003**, xiv, 233 - 245.
- [134] Huang, J.; Xu, Y.; Qian, X.; *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 1299-1303.
- [135] Song, K. C.; Kim, J. S.; Park, S. M.; Chung, K.-C.; Ahn, S.; Chang, S.-K.; *Org. Lett.* **2006**, 8, 3413-3416.
- [136] Lu, H.; Xue, Z.; Mack, J.; Shen, Z.; You, X.; Kobayashi, N.; *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3565-3567.
- [137] Matsumoto, T.; Urano, Y.; Shoda, T.; Kojima, H.; Nagano, T.; *Org. Lett.* **2007**, 9, 3375-3377.
- [138] Zhang, X.; Chi, L.; Ji, S.; Wu, Y.; Song, P.; Han, K.; Guo, H.; James, T. D.; Zhao, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17452-17463.
- [139] Wang, M.; Zhang, G.; Zhang, D.; Zhu, D.; Tang, B. Z.; *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 1858-1867.
- [140] Kowada, T.; Yamaguchi, S.; Ohe, K.; *Org. Lett.* **2010**, 12, 296-299.
- [141] Sudik, A. C.; Millward, A. R.; Ockwig, N. W.; Côté, A. P.; Kim, J.; Yaghi, O. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7110-7118.
- [142] Caskey, S. R.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10870-10871.
- [143] Henke, S.; Schmid, R.; Grunwaldt, J.-D.; Fischer, R. A.; *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 14296-14306.
- [144] Rao, D.; Lu, R.; Xiao, C.; Kan, E.; Deng, K.; *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7698-7700.

- [145] Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571-8572.
- [146] Wang, C.; Zheng, M.; Lin, W.; *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 1701-1709.
- [147] Ma, D.; Li, Y.; Li, Z.; *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7377-7379.
- [148] Düren, T.; Sarkisov, L.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q.; *Langmuir* **2004**, *20*, 2683-2689.
- [149] Tsuge, O.; Torii, A.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 2920 - 2924.
- [150] Planellas, M.; Moglie, Y.; Alonso, F.; Yus, M.; Pleixats, R.; Shafir, A.; *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 3001-3008.
- [151] Sarkar, A.; S. Talwar, S.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 4141-4146.
- [152] Trofimov, A.; Chernyak, N.; Gevorgyan, V.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13538-13539.
- [153] Tsuge, O.; Torii, A.; *Org. Prep. Proced. Int.* **1972**, *4*, 153-157.
- [154] Batsanov, A. S.; Collings, J. C.; Fairlamb, I. J. S.; Holland, J. P.; Howard, J. A. K.; Lin, Z.; Marder, T. B.; Parsons, A. C.; Ward, R. M.; Zhu, J.; *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 703-706.
- [155] Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Schmitt, C. X.; *Polyhedron* **2006**, *25*, 1844-1863.
- [156] Wilcox, C. F.; Craig, A. C.; *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2491-2494.
- [157] Romanazzi, G.; Dell'Aquila, A.; Suranna, G. P.; Marinelli, F.; Cotrone, S.; Altamura, D.; Giannini, C.; Torsi, L.; Mastroilli, P.; *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15186-15189.
- [158] Parish, R. C.; Stock, L. M.; *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 927-929.
- [159] Varney, M. D.; Palmer, C. L.; Romines, W. H.; Boritzki, T.; Margosiak, S. A.; Almassy, R.; Janson, C. A.; Bartlett, C.; Howland, E. J.; Ferre, R.; *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 2502-2524.
- [160] Rudolph, M. J.; Illig, C. R.; Subasinghe, N. L.; Wilson, K. J.; Hoffman, J. B.; Randle, T.; Green, D.; Molloy, C. J.; Soll, R. M.; Lewandowski, F.; Zhang, M.; Bone, R.; Spurlino, J. C.; Deckman, I. C.; Manthey, C.; Sharp, C.; Maguire, D.; Grasberger, B. L.; DesJarlais, R. L.; Zhou, Z.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 491-495.

- [161] Kawai, H.; Takeda, T.; Fujiwara, K.; Suzuki, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12172-12173.
- [162] Schmidt, B.; Berger, R.; Kelling, A.; Schilde, U.; *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7032-7040.

Danksgung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Andreas Schmidt für die Überlassung des interessanten und vielschichtigen Themas, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie anhaltende Inspiration und die Tipps auch über die Chemie hinaus.

Mein weiterer Dank gilt Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Der NMR-Abteilung unter Herr Dr. Jan C. Namyslo mit Birgit Wawrzinek und Monika Ries danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren, insbesondere der sehr zeitaufwändigen Sondermessungen.

Die GC-MS Abteilung unter Prof. Dr. Andreas Schmidt mit Meike Weigert danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Für die Messungen Hochaufgelösten Massenspektren danke ich dem Massenspektrometriezentrum der Leibniz Universität Hannover unter Leitung von Herrn Dr. Gerald Dräger.

Für die Durchführung der zahlreichen Fluoreszenzmessungen danke ich Herrn Priv.-Doz. Jörg Adams (Institut für Physikalische Chemie, TU Clausthal).

Ein Dankeschön geht in das Institut für Anorganische und Analytische Chemie an Karin Bode für das Messen der Elementaranalysen.

Die STM/AFM Messungen wurden von Rene Gustus im Institut für Energieforschung und Physikalische Technologie durchgeführt, vielen Dank dafür.

Herrn Jun.-Prof. Eike Hübner und Martin Drafz danke ich für die durchgeführten DFT-Rechnungen.

Mein Dank gilt allen Studenten(Innen), die im Rahmen ihrer Praktika eine Vielzahl verschiedener Präparate für mich synthetisiert haben.

Ich danke allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Instituts für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft.

Meinen Dank richtet sich auch an Sascha Wiechmann, Karen Freytag, Christian Kaldun für die gründliche und kritische Durchsicht des Manuskripts.

Herzlich möchte ich mich bei allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Kaffeeraums (Alireza, Andrij, Christian, noch mal Christian, Christina, Eike, Eva, Jan, Karen, Maurice, Nazar, Nena, Nicola, Sascha, Timo, Zong) für die inspirierenden Pausenzeiten sowie für die Aktivitäten inner- und außerhalb des Instituts bedanken.

Der allergrößte Dank gilt jedoch meiner Familie und meinen Eltern, die mir das Studium und Promotion ermöglicht haben und mich immer unterstützen.

